

UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

MEMOIRE PRESENTE A
L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
A LA MAITRISE EN BIOPHYSIQUE (M.Sc.)

PAR
JACOB A. SEGUI

PROPRIETES PHOTOVOLTAIQUES DES CELLULES EN SANDWICH
ITO/CdS/Chl a /Ag.

FEVRIER 1992

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

RESUME

Les cellules solaires de configuration sandwich à hétérojonction de type ITO/CdS/Chl a/Ag ont été préparées par électrodéposition séquentielle de CdS et de la Chl a sur une électrode transparente d'oxyde d'indium-étain (ITO) suivie par une déposition sous vide de l'Ag. Les propriétés I - V en obscurité et photovoltaïques, spécialement les spectres d'action suggèrent la présence d'une barrière à l'interface CdS/Chl a. De plus, la rectification en obscurité montre que le comportement de la Chl a comme semiconducteur de type p n'est induit par la lumière.

Plusieurs paramètres photovoltaïques de ces cellules obtenues pour une $I_{inc} = 20 \mu W/cm^2$ à 740nm (la région d'absorption maximale dans le rouge) sont $I_{cc} = 150 - 200 \text{ nA/cm}^2$, $V_{co} = 0.35 - 0.40 \text{ V}$, $ff = 0.26$ et $\eta (\%) = 0.17 \%$. Les mesures faites à trois longueurs d'onde, notamment à 740, 680 et 560 nm avec une illumination du côté du CdS montrent une bonne performance à 560 nm où la Chl a absorbe le plus faiblement possible. Cela s'explique par le degré élevé de recombinaison des porteurs de charge à l'interface CdS/Chl a à 740 nm pour une lumière fortement absorbée. Les résultats montrent davantage que le remplacement de l'électrode d'Al par une

électrode de CdS a définitivement conduit à l'amélioration de la performance des cellules à interface CdS/Chl a par rapport celles de Al/Chl a en ce sens .qu'il y'a une diminution considérable de la résistance interne, du courant et de la tension en obscurité ainsi qu'une augmentation des facteurs de forme et des efficacités de conversion. Ceci est attribué à l'élimination de la couche isolante de Al_2O_3 existant à l'interface Al/Chl a.

REMERCIEMENTS

On peut désigner ce texte par " mémoire de maîtrise " grâce à la confiance inconditionnelle qui m'a été accordée par mon directeur de recherche le Professeur Roger M. Leblanc, et par la même occasion à cause du grand soutien du Dr Surat Hotchandani. Ainsi, je tiens vivement et sincèrement à remercier le Professeur Leblanc et le Docteur Hotchandani de m'avoir, non seulement accepté dans leur groupe de recherche, mais aussi d'avoir permis la publication de la totalité des résultats de ce mémoire dans " The Journal of Physical Chemistry, 95 (22), 1991, 8807-8812 " .

TABLE DES MATIERES

	Page
RESUME	i
REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES	xiii
I. INTRODUCTION	1
I.1 Historique	1
I.2 Etats des travaux	4
I.3 Objectifs	8
II. THEORIE	9
II.1 Généralités	9
II.2 Effet voltaïque	11
II.2.1 Formation d'une hétérojonction	11
II.2.1.a Polarisation directe	15

II.2.1.b	Polarisation inverse	17
II.2.2	Formation d'un contact ohmique	17
II.2.3	Fonctionnement d'une cellule solaire	19
II.2.4	Mécanisme de photogénération du courant électrique	24
III.	MATERIELS ET METHODES	28
III.1	Produits	28
III.2	Fabrication de la cellule photovoltaïque	30
III.2.1.a	Préparation de l'électrode d'ITO	30
III.2.1.b	Nettoyage des lamelles à électrode d'ITO	32
III.2.2	Préparation de l'électrode de CdS	32
III.2.3	Préparation de la chlorophylle <u>a</u>	36
III.2.4	Préparation de l'électrode d'argent	39
III.3	Appareillage	39
III.3.1.a	Appareils utilisés dans la fabrication d'une cellule photovoltaïque	39
III.3.1.b	Système de mesures photovoltaïques	43
III.4	Mesures	45

IV. RESULTATS	46
IV.1 Mesures courant - tension ($I - V$) en obscurité	46
IV.2 Effets de la lumière	48
IV.2.1 Variation du courant en court-circuit (I_{cc}) en fonction de l'intensité de la lumière incidente (I_{inc})	50
IV.2.2 Variation de la phototension en circuit ouvert (V_{co}) en fonction de l'intensité de la lumière incidente (I_{inc})	54
IV.2.3 Variation du photocourant (I_{ph}) en fonction de la phototension (V_{ph})	58
IV.2.3.a Facteur de forme	63
IV.2.3.b Efficacité de conversion	64
IV.2.3.c Rendement quantique de génération de porteurs de charge	65
IV.2.3.d Effet de l'intensité lumineuse sur l'efficacité de conversion (η)	66
IV.2.3.e Résistances internes.	68
IV.2.4 Spectres d'action	69

V.	DISCUSSION	71
V.1	Rectification	71
V.2	Performance de la cellule à 740, 680 et 560 nm	73
V.3	Effet de la lumière sur l'efficacité de conversion (η), le facteur de forme (ff) et l'exposant caractéristique de la lumière incidente (γ)	79
V.4	Spectres d'action	81
V.5	Comparaison entre les cellules de configuration sandwich de type ITO/CdS/Chl \underline{a} /Ag et Al/Chl \underline{a} /Ag	82
VI.	CONCLUSION	86
	BIBLIOGRAPHIE	88

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure. 1 Diagrammes énergétiques de deux semiconducteurs	12
Figure. 2 Hétérojonction	16
Figure. 3 Diagramme d'énergie d'une jonction ohmique	18
Figure. 4 Diagramme énergétique d'une cellule solaire à hétérojonction	20
Figure. 5 Schéma du circuit électrique équivalent.	22
Figure. 6 Schéma du mécanisme excitonique dans les cellules solaires à base de pigment organique	27
Figure. 7 Structure chimique de la chlorophylle <u>a</u>	29
Figure. 8 Processus de préparation de l'électrode d'ITO	31

Figure. 9	Méthode de préparation de l'électrode de CdS	34
Figure.10	Spectre d'absorption du CdS électrodéposé sur l'électrode d'ITO	35
Figure.11	Processus de préparation du film de Chl <u>a</u> microcristalline	37
Figure.12	Spectre d'absorption de la Chl <u>a</u> électrodéposée sur le CdS	38
Figure.13	Processus de préparation de l'électrode d'argent	40
Figure.14	Coupe tridimensionnelle de la partie efficace d'une cellule solaire de type ITO/CdS/Chl <u>a</u> /Ag	41
Figure.15	Schéma du dispositif de mesure	44
Figure.16	Courbe de variation du courant en fonction de la tension appliquée à une cellule solaire de type. ITO/CdS/Chl <u>a</u> /Ag en obscurité	47
Figure.17	Courbes du photocourant en court - circuit en fonction de l'intensité de lumière incidente	51

Figure.18	Courbes de variation $\ln - \ln$ de I_{cc} en fonction de I_{inc}	52
Figure.19	Courbes de variation de la phototension en fonction de l'intensité de lumière incidente	56
Figure.20	Courbes de variation de $\ln I_{inc}$ en fonction du V_{co}	57
Figure.21	Courbes de variation du photocourant en fonction de la phototension à différentes intensités lumineuses (740 nm)	59
Figure.22	Courbes de variation du photocourant en fonction de la phototension à différentes intensités lumineuses (680 nm)	60
Figure.23	Courbes de variation du photocourant en fonction de la phototension à différentes intensités lumineuses (560 nm)	61
Figure.24	Courbes de variation de l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique en fonction du temps	67

Figure.25 Spectres d'absorption de la Chl a microcristalline
et d'action d'une cellule solaire de type
ITO/CdS/Chl a/Ag

70

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1 Paramètres photovoltaïques de cellule solaire de configuration sandwich de type ITO/CdS/Chl a/Ag à diverses longueurs d'onde	49
Tableau 2 Exemple de mesures du photocourant en fonction de la résistance externe	62

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

Ag:	argent
Al:	aluminium
BC:	bande de conduction
BV:	bande de valence
CdS:	sulfure de cadmium
Chl a:	chlorophylle a
E:	énergie
EF:	énergie de la bande de Fermi
Eg:	énergie de la bande interdite (gap)
Ev:	énergie de la bande de valence
ff:	facteur de forme
I:	courant électrique
Iinc:	intensité de lumière incidente
Icc:	courant en court-circuit
Iph:	photocourant
ITO:	oxyde d'indium dopé d'étain
L:	largeur de la zone de charge d'espace
M:	métal
n:	facteur d'idéalité
P _{max} :	puissance maximale

P_{ph} :	photopuissance
R_s :	résistance en série ou interne
R_{sh} :	résistance de fuite ou shunt
S :	semiconducteur
V :	tension
V_b :	barrière de potentiel
V_{co} :	phototension en circuit ouvert
V_{ph} :	phototension
χ :	affinité électronique
η :	efficacité de conversion
Φ :	fonction de travail
$\phi(\%)$:	rendement quantique de génération de porteurs de charge

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I.1) Historique.

La conversion directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique est appelée effet photovoltaïque. Le dispositif dans lequel se produit ce phénomène est désigné pile solaire, photopile ou cellule solaire. Ce terme photovoltaïque est adopté pour marquer la différence entre ce dernier et l'effet photoconducteur, tous deux étant des phénomènes photoélectriques pouvant se produire dans toutes les substances semiconductrices. Dans l'effet photoconducteur, des porteurs de charge sont rendus mobiles par les photons incidents. Ce phénomène résulte de la photoionisation interne des

atomes ou des ions qui constituent le cristal semiconducteur. Ces charges mobiles augmentent la conductivité électrique de la matière. Cet effet n'engendre aucune puissance. L'effet voltaïque, pour sa part, ne peut se produire que s'il existe une barrière de potentiel dans le semiconducteur en absence de lumière. Une telle barrière existe, par exemple, à l'interface entre deux milieux dopés différemment. Si ce matériaux est éclairé, les charges électriques rendues mobiles par la lumière seront séparées par la barrière ayant d'un côté les charges positives et de l'autre, les charges négatives. L'effet photovoltaïque est donc un processus de production de puissance électrique.

On ne saurait commencer une véritable étude sur les propriétés photovoltaïques de nos cellules sans mentionner les travaux d'envergure réalisés par certains pionniers.

Si l'on remonte le cours du temps avec Shirland (1966) ¹, Wolf (1972) ², Pulfrey (1978) ³ et Palz (1981) ⁴, on note que l'effet photovoltaïque n'est pas un phénomène très récent, même si l'on a tendance à classer l'énergie solaire parmi les énergies nouvelles. En effet, c'est en 1839 que Becquerel découvre l'effet photovoltaïque dans un électrolyte, suivi en 1876 par la découverte d'Adams et Day de l'effet photovoltaïque dans un semiconducteur (sélénium). Notons que la première interprétation des phénomènes relatifs aux photopiles a été énoncée en 1930 et elle est l'oeuvre de Schottky. Les premières cellules solaires au silicium ont été réalisées, du point de vue pratique par Pearson, Fuller et Chapin en 1954. C'est au cours de cette même année que Reynolds et Leies ont fabriqué les premières

cellules en couche mince de CdS sur verre. Les travaux de Jenny et Lofersky (1956) portant sur l'évaluation du rendement optimal de divers matériaux ont contribué à l'utilisation des premières cellules solaires sur un satellite (Vanguard I, 1958). Sur ce chemin du progrès, mentionnons que Woodall (1973) a rapporté un rendement de conversion supérieur à 15% pour des cellules de GaAlAs-GaAs. Ses travaux ont été suivis par ceux de Jordan (1974) sur le CdS, de Lindmayer (1976 et 1978) sur les piles semicristallines de Si avec un rendement de conversion de 16% et de ceux de James et al.(1978) sur des cellules de GaAs dont la performance de 28.5% est la plus élevée jusqu'à date. Les énormes progrès réalisés jusqu'à présent dans la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, combinés à la hantise de l'humanité face à une éventuelle crise énergétique (analogue à la crise pétrolière de 1973), aux effets néfastes de la pollution due à la surexploitation des sources d'énergie fossile et aux accidents dont les conséquences sont très désastreuses pour la vie sur terre (l'explosion d'une centrale nucléaire, le déversement du pétrole dans les océans, etc...), la recherche sur l'énergie solaire a connu un essor remarquable depuis la première moitié des années 70. C'est aussi à partir de cette période que les matériaux organiques ont fait leur véritable entrée dans le processus de fabrication des piles solaires bien que connus depuis fort longtemps: [Putseiko (1948), Bree et Lyons (1954), Putseiko et Akinov (1959), Kearns et Tollin (1960), Kallman et Silver (1961), McGree (1965), Geanitov et al.(1966)] ^{5 -11}. Malgré leur haute

performance, le coût de fabrication des cellules à base de matériaux inorganiques est devenu élevé, tant pour l'industrie que pour la recherche universitaire. C'est pourquoi plusieurs institutions de recherche, et en particulier le laboratoire de photoconduction du Centre de recherche en photobiophysique de notre université, ont conçu et réalisé d'importants projets en ce sens. Ces travaux méritent d'être mentionnés avant d'aboutir à l'étude sur les propriétés photovoltaïques de nos cellules de configuration sandwich de type ITO/CdS/Chl a/Ag.

1.2) Etats des travaux.

Plusieurs cellules photovoltaïques à base de pigment organique possédant une barrière de Schottky sont construites comme suit: un pigment organique, comme les porphyrines [Kampas et Gouterman (1977); Yamashita et al.(1982); Bardwell et Bolton (1984); Nevin et Chamberlain (1989)] ¹²⁻¹⁵, les phtalocyanines [Fan et Faulkner (1978); Loufty et al. (1981); Dodelet et al. (1982)]¹⁶⁻¹⁸ et les merocyanines [Ghosh et Feng (1978); Chamberlain et Cooney (1981); Skotheim et al. (1982)] ¹⁹⁻²¹ utilisé comme semiconducteur de type p est mis en sandwich entre un métal de faible fonction de travail et un autre de haute fonction de travail avec lesquels il forme respectivement des contacts rectifiant et ohmique (Sze, 1969) ²².

A cause de son importance en photosynthèse, la Chl *a* dont la structure chimique (Chapados et Leblanc; 1983) ²³ est présentée à la figure 7, a servi de matériaux de base pour un grand nombre d'études en énergie solaire [Tang et Albrecht (1975); Corker et Lundström (1978); Dodelet et al. (1979); Janzen et Bolton(1979); Jones et al.(1980); Lawrence et al. (1981); Lawrence et al.(1984); Diarra et al.1986] ²⁴⁻³¹. Elle est déposée sous forme microcristalline ou en monocouches. On mesure une efficacité de conversion pour ces cellules de 0.05% et des résistances en série fort élevées (50-400 MΩ).

Dans la majorité des cellules photovoltaïques à base de pigment organique, l'électrode d'aluminium, à cause de sa facilité d'évaporation, de son faible coût d'achat et sa faible fonction de travail sert d'électrode de formation de barrière, tandis que l'Au ou l'Ag est employé pour former des contacts ohmiques. Quoiqu'énormément utilisée, un inconvénient majeur avec l'électrode d'aluminium, est son oxydation continue et sa corrosion dans des conditions atmosphériques ambiantes avec le résultat qu'une mince couche de Al₂O₃ se forme à l'interface Al/pigment. Elle contribue à la destruction du caractère rectifiant de cette dernière et conduit à la mauvaise performance des cellules. Selon les observations de Fan et Faulkner (1978) ¹⁶, les dispositifs photovoltaïques obtenus à partir de H₂Pc et ZnPc, avec l'électrode d'indium formant un contact rectifiant étaient de deux à trois fois plus performants que ceux employant l'aluminium. Ce résultat est attribué à la présence de la

couche d' Al_2O_3 à l'interface qui réduit fortement le photocourant. Dodelet et al.(1982) ¹⁸, dans leurs études sur les cellules photovoltaïques de type Al/SAIPc/Ag ont aussi noté que la stabilité et l'efficacité de conversion des cellules étaient sérieusement affectées par l'accumulation des électrons piégés dans la couche d' Al_2O_3 à l'interface Al/SAIPc.

A l'instar des autres travaux cités ci-dessus, les études expérimentales et celles de la simulation par ordinateur sur les cellules Al/Chl a (monocouches)/Ag effectuées dans notre laboratoire [Max, Hotchandani et Leblanc; résultats non publiés] ³² ont montré que la formation de la couche de Al_2O_3 a un effet néfaste sur les caractéristiques photoélectriques des cellules. Ces travaux ont permis de prouver que la présence de la couche d' Al_2O_3 conduit à des valeurs très élevées de la résistance interne (50 à 350 $\text{M}\Omega$) des cellules. De plus, on a noté une augmentation de cette résistance interne dans le temps; ce qui se traduit par une diminution rapide de la durée de vie de la cellule et de son efficacité de conversion.

En outre, pour améliorer la qualité de l'interface Al/pigment, Lawrence et al.(1984) ³⁰ ont suggéré un traitement anticorrosif de l'électrode d'aluminium avec une solution de dichromate de potassium. Avec les électrodes d'Al traitées de la sorte, aucun changement dans la performance des cellules Al/Chl a /Ag n'a été observé.

Pour surmonter ce problème de barrière de Schottky métal/pigment organique, nous avons réorienté les travaux vers la fabrication des cellules à hétérojonction. Nous sommes partis des

études photovoltaïques sur la cellule de malachite vert/merocyanine qui ont été rapportées en premier lieu par Meier en 1974 ³³. Plus tard, Chamberlain (1983) ³⁴ a dopé la cellule de Meier avec la vapeur de Cl_2 et il a obtenu un pourcentage d'efficacité de conversion de 0.12% pour une intensité de lumière incidente de 75 mW/cm^2 . Par la suite, Tang (1986) ³⁵ a rapporté respectivement une efficacité de conversion et un facteur de forme de 1% et 0.65 pour ses études sur les hétérojonctions de type CuPc/dérivés de pérylène tétracarboxylique, pour la même intensité de lumière incidente. Outre les hétérojonctions n/p, les hétérojonctions de type inorganique/organique, obtenues en mettant en contact les pigments organiques avec le CdS, un semiconducteur de type n méritent d'être soulignées. Cette sorte de nouveau dispositif à hétérojonction, en occurrence celle de type CdS/MgPc a été premièrement étudiée par Wagner et Loutfy en 1982 ³⁶. Plus tard, Hor et al.(1983) ³⁷ ont étudié les propriétés photovoltaïques des cellules à interface rectifiante CdS/Phtalocyanine avec métal trivalent et ont rapporté une efficacité de conversion de 0.22% pour une intensité lumineuse de 75 mW/cm^2 . Récemment, Lawrence et al.(1984) ³⁸ ont prouvé que les cellules à hétérojonction CdS/S-AlPc étaient beaucoup plus stables que celles avec barrière Schottky de type Al/S-AlPc.

Motivés par les résultats encourageants obtenus avec les dispositifs photovoltaïques à hétérojonction CdS/phtalocyanine, et dans un effort d'obtenir des cellules solaires mimant très efficacement le processus de séparation de charges qui se produit

lors de la photosynthèse, nous avons décidé d'étudier les propriétés photovoltaïques des cellules dont la configuration est la suivante: ITO/CdS/Chl a/Ag.

1.3) Objectifs.

Pour améliorer la performance des cellules photovoltaïques, on a choisi de remplacer l'électrode d'aluminium par une électrode de sulfure de cadmium. Cette modification aura pour conséquence d'éliminer la couche isolante de Al_2O_3 (source d'impédance élevée), d'empêcher le vieillissement rapide des cellules et par la même occasion d'augmenter l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Par la suite, on se propose d'étudier les propriétés électriques et photoélectriques telles que: a) les courbes du courant en fonction de la tension appliquée en obscurité ($I - V$); b) le photocourant en court-circuit; c) la phototension en circuit ouvert; d) le facteur de forme; e) le pouvoir de conversion; f) le facteur d'idéalité.

CHAPITRE II

THEORIE

II.1) Généralités.

La littérature sur l'énergie solaire et ses applications est très vaste; alors il s'avère pertinent dans cette partie du travail de ne se limiter qu'à des cas bien spécifiques où seront énoncées succinctement les notions fondamentales qui contribueront à une meilleure compréhension du phénomène de conductivité dans les piles solaires.

En effet, les cellules photovoltaïques constituent un moyen très efficace pour produire de l'électricité à partir de l'énergie solaire . Elles convertissent directement l'énergie électromagnétique en énergie électrique, en utilisant, non pas l'énergie thermique du rayonnement solaire mais les propriétés quantiques (corpusculaire et ondulatoire) de la lumière. L'effet photovoltaïque repose sur un principe théorique qu'il convient d'explicitier.

On sait que dans une pile solaire, la conductivité électrique est due à la présence de porteurs de charge libres qui sont mis en mouvement par un champ électrique. En général on distingue trois types de matériaux dans une pile solaire, soit le métal, le semiconducteur, et/ou l'isolant. Chacun d'eux est caractérisé par des bandes de valence (BV) et des bandes de conduction (BC), un niveau de Fermi (énergie potentiel de l'électron), une fonction de travail qui est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir pour faire passer un électron du niveau de Fermi à celui du vide, une affinité électronique (énergie mise en jeu pour injecter un électron dans le vide à partir de la BC) et une bande interdite dont la largeur permet de les différencier. Le semiconducteur (solide) dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle du métal (très élevée) et celle de l'isolant (très faible) constitue le matériau fondamental d'une pile solaire. Ainsi, il paraît important de lui conférer une brève attention particulière afin de mieux comprendre l'effet photovoltaïque.

Outre la forme intrinsèque, il existe le semiconducteur extrinsèque de type n (pourvu d'un excès d'électrons) ou de type p (ayant un excès de trous ou de charges positives) qui s'obtient par dopage; c'est ce dernier que l'on rencontre dans la majorité des piles solaires. Lorsque le semiconducteur subit un très fort dopage, son niveau de Fermi peut se confondre avec le bord d'une bande permise (de conduction ou de valence), on dit alors qu'il est dégénéré. A l'état de dégénérescence totale, le semiconducteur se comporte exactement comme un métal. Pour approfondir les notions de l'électronique des

matériaux entrant dans la conception d'un dispositif de conversion de l'énergie solaire, nous suggérons au lecteur de consulter la liste de références portant les numéros de 39 à 46.

II.2) Effet voltaïque.

Nous savons que l'effet photovoltaïque est un phénomène d'interface qui se manifeste dans les piles solaires. Plusieurs études ont montré qu'une cellule photovoltaïque est constituée de contacts rectifiant et ohmique. Ce caractère rectifiant permet d'identifier trois sortes de jonctions telles que: a) l'homojonction (formée à partir de semiconducteurs des types n et p d'un même cristal); b) la barrière de Schottky (formée d'un métal et d'un semiconducteur) et c) l'hétérojonction (formée à partir de deux semiconducteurs différents) ⁴⁵⁻⁵⁰. Pour la même raison évoquée ci-dessus, on se limitera au cas d'une hétérojonction et d'une jonction ohmique semiconducteur/métal.

II.2.1) Formation d'une hétérojonction.

La figure 1 a présente un semiconducteur dégénéré (S_1) de type n et un semiconducteur (S_2) de type p avec des fonctions de travail différentes ($\Phi_1 < \Phi_2$).

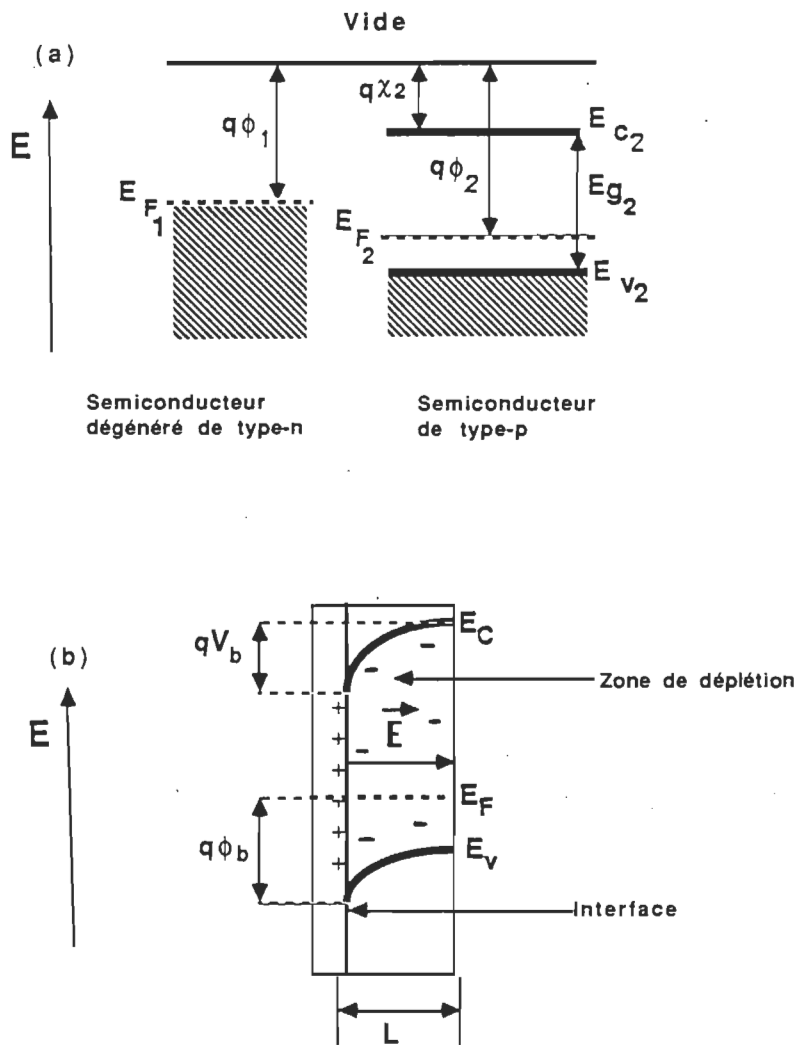


Figure 1 . Diagrammes énergétiques de deux semiconducteurs :
 a) avant le contact ; b) après le contact : forme des
 bandes d'énergie dans la zone de déplétion .

Lorsqu'on établit un contact entre les deux matériaux, en raison de la différence des fonctions de travail, les électrons sortent du semiconducteur S_1 (potentiel chimique plus élevé) pour entrer dans le semiconducteur S_2 (potentiel chimique plus bas) et les trous à leur tour vont aller dans le sens contraire. Electrons et trous dans leur déplacement vont laisser derrière eux des atomes ionisés. Ces charges fixes créent une région dépourvue pratiquement de porteurs de charge libres appelée zone de déplétion qui est étalée entièrement dans le semiconducteur 2 en raison du caractère dégénéré de S_1 . Le système évolue jusqu'à l'équilibre thermodynamique où les niveaux de Fermi vont s'égaliser dans les deux matériaux. Le champ électrique et la tension de diffusion résultants arrêtent la diffusion des porteurs de charge et le courant total qui circule dans la jonction devient nul. Dans la zone de charge d'espace, les bandes d'énergie subissent une courbure vers le bas tel que le présente la figure 1 b. Cette déformation est régie par la théorie de Schottky-Mott (Rhoderick; 1982) ⁵¹ de laquelle découle l'équation du potentiel de diffusion ou de jonction formulée de la façon suivante:

$$V_d = \phi_1 - \chi_2 \quad (1)$$

où ϕ_1 est la fonction de travail du semiconducteur dégénéré de type n et χ_2 l'affinité électronique du semiconducteur de type p.

En vertu des lois d'électrostatique, l'expression du champ électrique établi dans la zone de déplétion s'obtient par la résolution de l'équation de Poisson 45, 46, 51 - 53, d'où:

$$E(x) = \frac{-q N_a X}{\epsilon_2} + C \quad (2)$$

En considérant que pour $x \geq L$ l'on ait $E(x) = 0$, la constante d'intégration devient:

$$C = \frac{q N_a L}{\epsilon_2} \quad (3)$$

où q , N_a , L et ϵ_2 sont respectivement la charge de l'électron, la quantité de dopants dans le S_2 , la largeur de la zone de déplétion et la constante diélectrique. A la surface du semiconducteur S_1 , c'est-à-dire pour $x = 0$, l'amplitude du champ électrique est maximale et est donnée par l'équation suivante:

$$E(x)_{\max} = \frac{q N_a L}{\epsilon_2} \quad (4)$$

L'intégration de cette équation conduit évidemment à l'expression de la barrière de potentiel V_b établie à la jonction.

II.2.1.a) Polarisation directe.

Lorsqu'on soumet cette jonction à un champ externe dirigé dans le sens opposé à celui établi à l'interface, c'est-à-dire S_1 et S_2 sont reliés respectivement aux bornes négative et positive de la source de tension, un flot important d'électrons passe de S_1 à S_2 , résultant en une augmentation prononcée du courant circulant dans cette jonction. La variation de ce dernier en fonction de la tension appliquée est non linéaire et de surcroît montre une forte tendance exponentielle. Cette variation rapide du courant en fonction de la tension appliquée V est la conséquence de l'abaissement de la hauteur de la barrière de potentiel V_b établie à l'interface S_1/S_2 d'une quantité $(V_b - V)$, mais aussi de la réduction de la largeur de la zone de charge d'espace. On dit que la jonction est polarisée dans le sens passant ou qu'elle est soumise à un régime de polarisation directe ^{45, 46}. Le schéma de la polarisation directe est présenté à la figure 2 b.

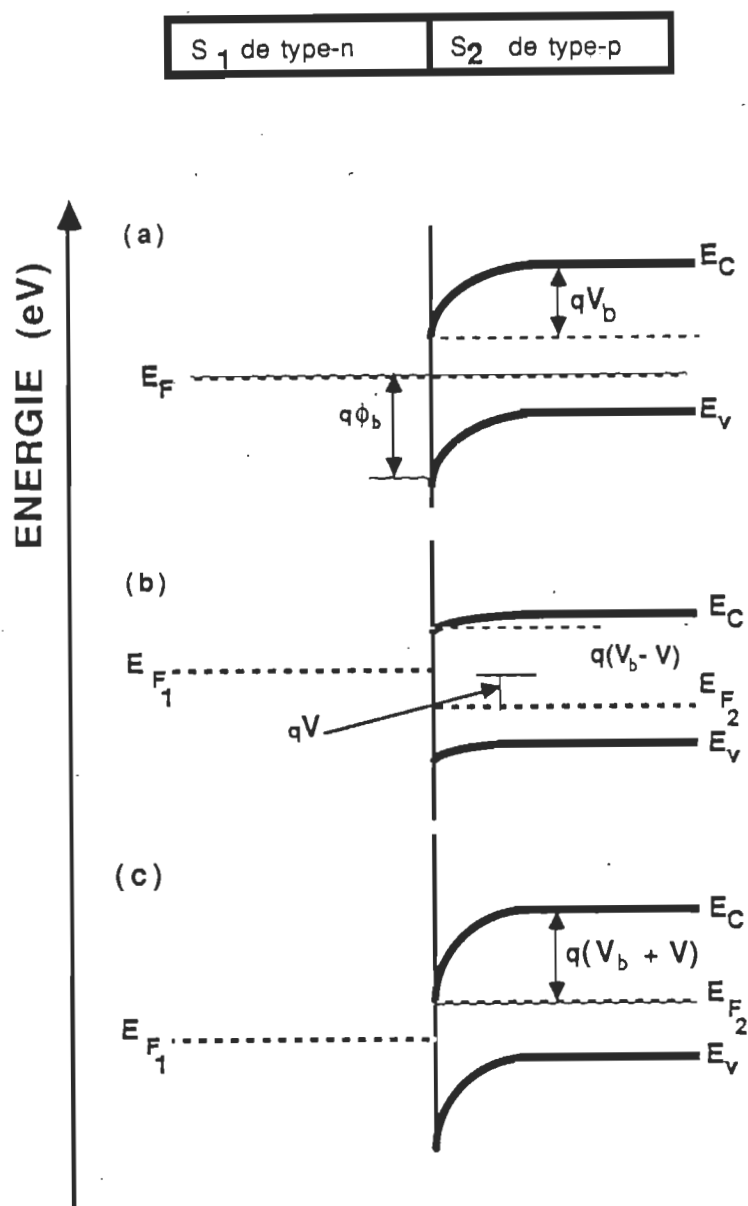


Figure 2 . Hétérojonction . a) à l'équilibre ; b) sous polarisation directe et c) sous polarisation inverse .

II.2.1.b) Polarisation inverse.

Maintenant, appliquons le champ externe dans la même direction que celui qui est établi à l'interface S_1/S_2 . Dans ce cas, la tension externe appliquée s'ajoute à barrière ($V + V_b$). Il s'en suit une augmentation de la zone de déplétion. La situation est montrée à la figure 2 c. La hauteur assez élevée de cette dernière sera très difficile à franchir par les électrons. Le courant résultant se limitera à un courant de saturation (I_0); on dit alors que la jonction est polarisée dans le sens non passant ou est soumise à un régime de polarisation inverse^{45, 46}.

Etant donné que l'amplitude du courant électrique généré à l'interface S_1/S_2 dépend du sens de la polarisation, alors la jonction est dite rectifiante; mais aussi du fait de la dégénérescence de S_1 , on peut la qualifier de type Schottky.

II.2.2) Formation d'un contact ohmique.

On va mettre en contact un semiconducteur de type p et un métal de fonctions de travail respectives ϕ_2 et ϕ_3 avec $\phi_2 > \phi_3$ tel qu'illustré à la figure 3 a.

Une fois la jonction établie entre les deux matériaux, le semiconducteur, à cause de son potentiel électronique plus élevé, les électrons vont le quitter pour aller dans le métal jusqu'à ce que les

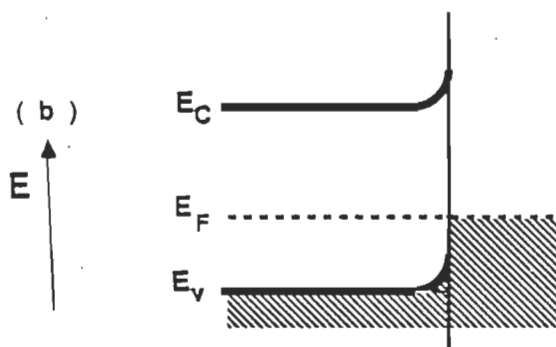
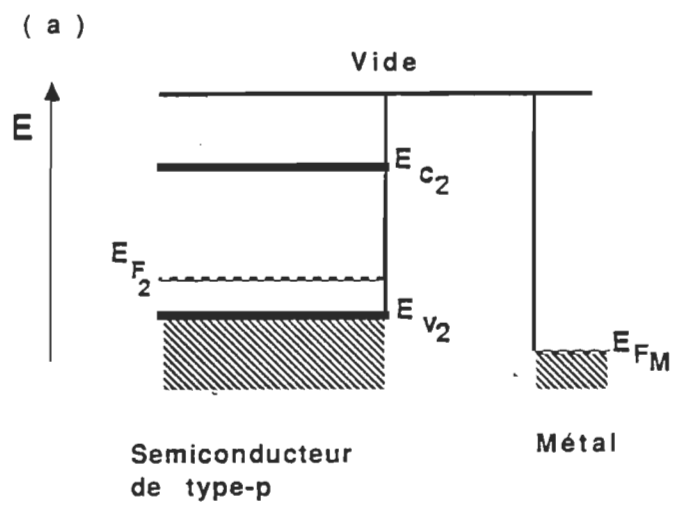


Figure 3 . Diagramme d'énergie d'une jonction ohmique : a) avant le contact et b) après le contact .

deux niveaux de Fermi s'alignent complètement. Le champ électrique interne créé est localisé uniquement à l'interface. Contrairement à la situation ci-dessus, quelque soit la direction du champ externe appliqué à cette interface, l'amplitude du courant mesuré demeure invariable. La conduction y est gouvernée par la loi d'Ohm. Un tel contact est dit ohmique.

Connaissant dorénavant le fonctionnement d'une jonction entre deux matériaux conducteurs ou semiconducteur, on peut procéder maintenant à l'étude de la conductivité électrique dans une cellule complète et plus particulièrement celle présentant une configuration sandwich.

II.2.3) Fonctionnement d'une cellule solaire.

Soit le semiconducteur de type p (S_2) en sandwich entre le semiconducteur dégénéré de type n (S_1) et le métal (M_1) pour former la structure suivante: $S_1/S_2/M$ où on a $\phi_1 < \phi_2 < \phi_M$. A cause de la différence des fonctions de travail, il y aura diffusion des électrons à travers les trois matériaux jusqu'à l'équilibre thermodynamique où les niveaux de Fermi sont tous égaux. Il en résulte un contact rectifiant entre S_1 et S_2 et contact ohmique entre S_2 et M tel que présenté dans la figure 4 b.

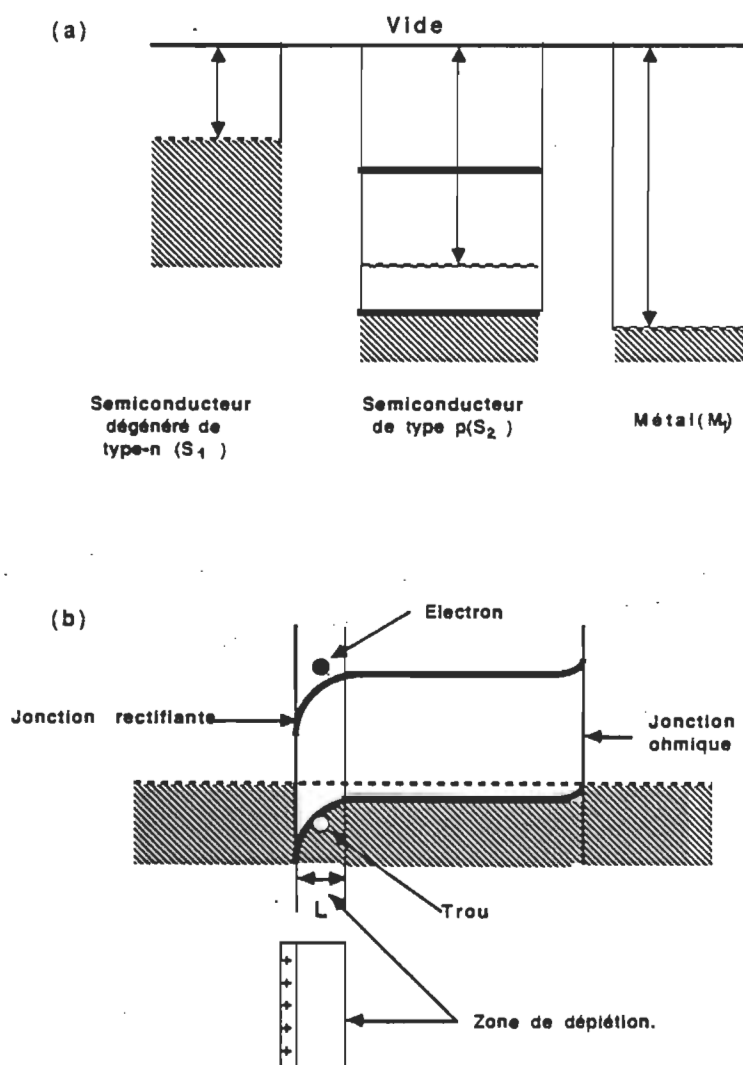


Figure 4. Diagramme énergétique d'une cellule solaire à hétérojonction:
a) avant contact; b) après contact: séparation de la paire électron-trou .

Lorsqu'on applique une tension extérieure V au système en obscurité, on génère un courant électrique I dont l'expression est donnée par l'équation modifiée de Shockley 54-56:

$$I = I_0 \left[\exp q \left(\frac{V - IR_s}{n k T} \right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad (5)$$

où I_0 , n , R_s , R_{sh} , k , q et T sont respectivement le courant de saturation dû à la polarisation indirecte, le facteur de qualité ou d'idéalité de la diode, la résistance en série, la résistance de fuite (shunt), la constante de Boltzmann, la charge électronique et la température absolue.

Cette équation (5) n'ayant pas de solution analytique, le calcul des paramètres (définis ci-dessus) d'une cellule obéissant à ce modèle peut être fait en utilisant une méthode d'ajustement numérique par ordinateur 55. La variation du courant en fonction de la tension appliquée est en général non linéaire; c'est la caractéristique classique d'une diode. En effet le terme IR_s devient rapidement prohibitif si R_s n'est pas ramenée à des valeurs plus faibles 50. Son influence est plus visible sur les mesures faites à la lumière, car elle se traduit par une dégradation du facteur de forme des courbes de génération de puissance (dont on discutera plus loin) et l'efficacité de transformation de la lumière en électricité par les piles solaires. Quant à R_{sh} (figure 5), c'est une résistance qui apparaît en parallèle

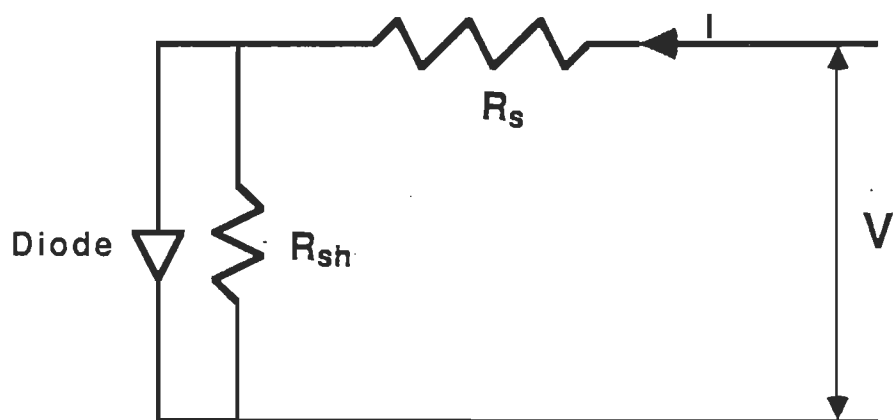


Figure 5 . Schéma du circuit électrique équivalent.

sur la structure. Elle est liée directement au processus de fabrication. Son influence sur les mesures ne se fait sentir que pour de très faibles valeurs de résistance.

Quand on dispose d'une cellule solaire à hétérojonction polarisée en obscurité, le courant total qui circule à travers l'interface s'explique à l'aide de plusieurs mécanismes différents. Outre le courant de diffusion, il y a le courant de génération - recombinaison. Ce mécanisme se manifeste surtout dans la zone de déplétion. Sa grandeur demeure difficile à déterminer en raison des incertitudes qui interviennent dans l'harmonisation des réseaux cristallins à l'interface métallurgique que forment les deux matériaux. Enfin, il existe un troisième type de courant produit en obscurité qui correspond au passage par effet tunnel des électrons et trous d'une bande à l'autre. Le courant tunnel ^{47, 57-59} (transitions à énergie constante) doit être assisté par les pièges. Ce sont les défauts créés à l'interface des réseaux cristallins qui facilitent ce mécanisme. A l'exception des hétérojonctions faites à partir de ZnSe et Ge, GaAs et Ge, plus significativement, $Ga_{1-x}Al_xAs$ et GaAs ⁶⁰⁻⁶², l'effet tunnel paraît le mécanisme de génération de courant en obscurité qui prédomine dans ces sortes de dispositifs solaires. Par exemple, il est très important dans les photopiles de type Cu_2S-CdS . Il contribue non seulement à l'augmentation substantielle du courant en obscurité (par conséquent à la réduction du courant en phase d'éclairement), mais aussi à l'obtention d'une efficacité de conversion médiocre des cellules solaires.

II.2.4) Mécanisme de photogénération du courant électrique.

Dans une cellule solaire à base de matériaux inorganiques, comme celle de silicium à homojonction p - n, la génération des porteurs de charge est relativement simple. L'absorption d'un photon d'énergie plus grande que celle de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$) conduit à une génération directe de paire électron - trou telle qu'illustrée à la figure 4. Le courant photovoltaïque dans ces cellules est un résultat direct du transport de ces porteurs. Cependant, si le semiconducteur (S_2) de la structure $S_1/S_2/M$ est un composé organique, le processus de génération de porteurs de charge devient alors plus complexe. Ce mécanisme est présenté à la figure 6. L'absorption d'un photon crée un exciton (triplet ou singulet) plutôt que des porteurs de charge libres. En somme pour générer le photocourant, ces excitons doivent se dissocier en porteurs libres dans la masse (bulk) des matériaux organiques ou à l'interface rectifiante. Les excitons diffusent par saut jusqu'à ce qu'ils décroissent unimoléculairement ou transfèrent un électron à une orbitale moléculaire inoccupée la plus basse d'un complexe composant organique - dopant de transfert d'énergie. L'électron restant sur le complexe et le trou dans l'orbitale moléculaire occupée la plus haute du composant organique peuvent se dissocier dans la région du champ électrique. Il en résulte alors un courant qui circule dans le circuit extérieur. C'est ce phénomène qu'on appelle l'effet photovoltaïque. La soustraction du courant en obscurité de ce dernier permet d'obtenir la quantité nette de

photocourant issue de l'éclairement de la cellule. La puissance (P_{ph}) de sortie du dispositif dépend à la fois du courant I_{ph} qui circule dans le circuit extérieur, ainsi que de la chute de tension V_{ph} à travers le circuit externe, d'où l'équation:

$$P_{ph} = V_{ph} \times I_{ph} \quad (6)$$

Les paramètres ci-dessus permettront d'obtenir certaines propriétés photoélectriques des cellules solaires, telles que le facteur de forme, le rendement quantique de génération de porteurs de charge et l'efficacité de conversion solaire dont les expressions mathématiques seront données dans le chapitre IV.

Il s'avère important de mentionner que le transport des excitons à partir de leur lieu de localisation où ils sont créés par rapport à la région du champ, peut être traité par l'équation standard de diffusion. Si n est le nombre d'excitons et τ le temps de vie moyen des excitons, l'équation de diffusion peut être écrite comme suit:

$$D \left(\frac{d^2 n}{dx^2} \right) - \frac{n}{\tau} + a f N \exp(-ax) \quad (7)$$

où D , a , et N sont respectivement la diffusivité, la constante d'absorption et le nombre de photons incidents par centimètre carré par seconde. Les détails concernant la résolution de cette équation et le mécanisme de photogénération des porteurs de charge sont donnés dans les articles de Ghosh et Feng (1978) ¹⁹ et de Chamberlain (1983) ⁵³. Il serait finalement pertinent de souligner que lors du transport des excitons, l'effet photovoltaïque est en forte compétition avec la perte de l'énergie lumineuse sous forme de chaleur. Ce processus se traduit par: a) la désactivation radiative et non radiative des excitons qui a lieu lors de la diffusion; b) la recombinaison à l'interface rectifiante et c) la recombinaison interne de la paire électron - trou (décrite par la théorie d'Onsager) après dissociation. D'ailleurs cette théorie d'Onsager a déjà été utilisée avec succès pour décrire la photoactivité des semiconducteurs organiques comme l'anthracène ^{63, 64}, le naphthalène ⁶⁵, le poly(N-vinyl carbazole) ⁶⁶, le complexe de transfert de charge de poly (N-vinyl carbazole trinitrofluorenone) ⁶⁷ et le poly [9, 6 - di (N - carbazolyl) - 2, 4 - hexadiyne)]⁶⁸.

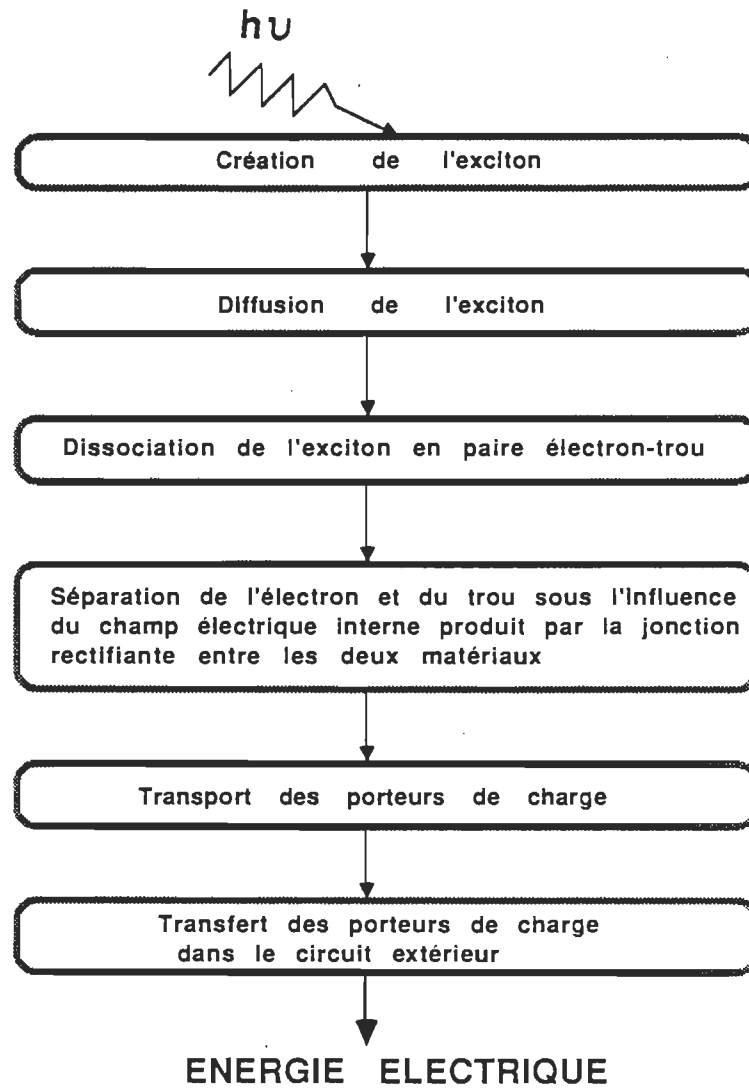


Figure 6 . Schéma du mécanisme excitonique dans les cellules solaires à base de pigment organique .

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

III.1) Produits.

La fabrication de la cellule photovoltaïque nécessite l'utilisation de plusieurs substances. Parmi ces produits, nous avons l'oxyde d'indium-étain (ITO) qui est un conducteur transparent de transmission optique supérieure à 85% et de résistance égale à environ $20 \Omega/\text{cm}^2$. On l'obtient préalablement déposé sur des lamelles de verre qui nous proviennent de " PPG Glass Industries, Pittsburgh, USA ". Le chlorure de cadmium (CdCl_2) anhydre, le soufre élémentaire (S), le diméthylsulfoxyde (DMSO de haut grade et de pureté = 99.99%), l'acide chlorhydrique concentré et l'acide sulfochromique sont obtenus de " Fisher Scientific Co, Montréal, Canada ". L'argent métallique (Ag) d'une pureté de 99.9999% et d'un millimètre de diamètre est acheté de chez Johnson Matthey, CA, U.S.A. Nous recevons la chlorophylle a microcristalline (voir figure 7), le

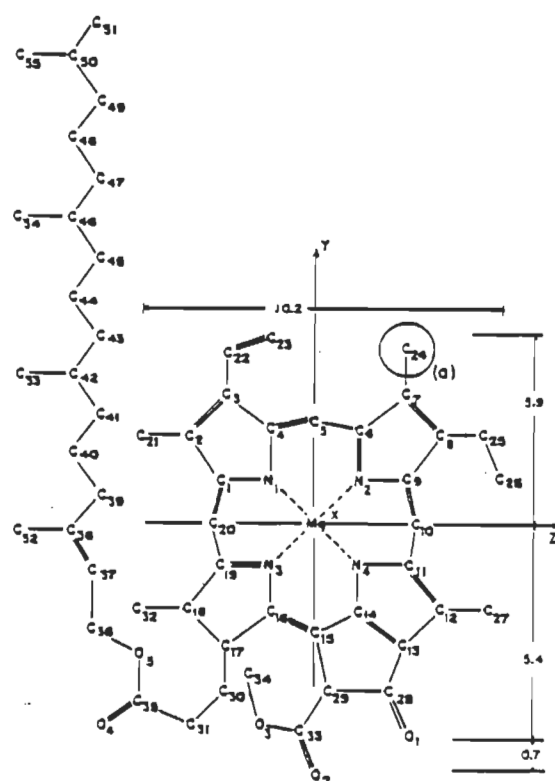


Figure 7 . Structure chimique de la chlorophylle a .

2, 2, 5 - triméthylpentane (iso-octane, haut grade) et l'acétone respectivement de " Sigma, St. Louis, MO, U.S.A ", de " Aldrich Chemical Co, Montréal, Canada " et de "Anachemia, Montréal, P.Q., Canada ". Les eaux distillée et déminéralisée (résistivité = 18 M Ω .cm) sont respectivement obtenues de notre laboratoire. Finalement le vernis à ongles très visqueux est acheté dans les maisons de produits cosmétiques à Trois - Rivières, P.Q., Canada.

III.2) Fabrication de la cellule photovoltaïque.

III.2.1.a) Préparation de l'électrode d'ITO.

Les cellules photovoltaïques semiconductrices sont construites sur des lamelles de verre (2.5 cm x 6 cm) recouvertes préalablement d'une couche d'ITO. Sur cette couche d'ITO, on dépose sous forme d'un " L ", une couche très épaisse de vernis à ongles qu'on laisse sécher pendant deux à trois jours. Ensuite, les lamelles sont plongées dans de l'acide chlorhydrique concentré (25 à 30 minutes) afin de dissoudre la couche d'ITO non recouverte. Après retrait, elles sont abondamment rincées à l'eau du robinet, puis traitées à l'acétone pour enlever le vernis à ongles. La figure 8 présente le processus de préparation de l'électrode d'ITO.

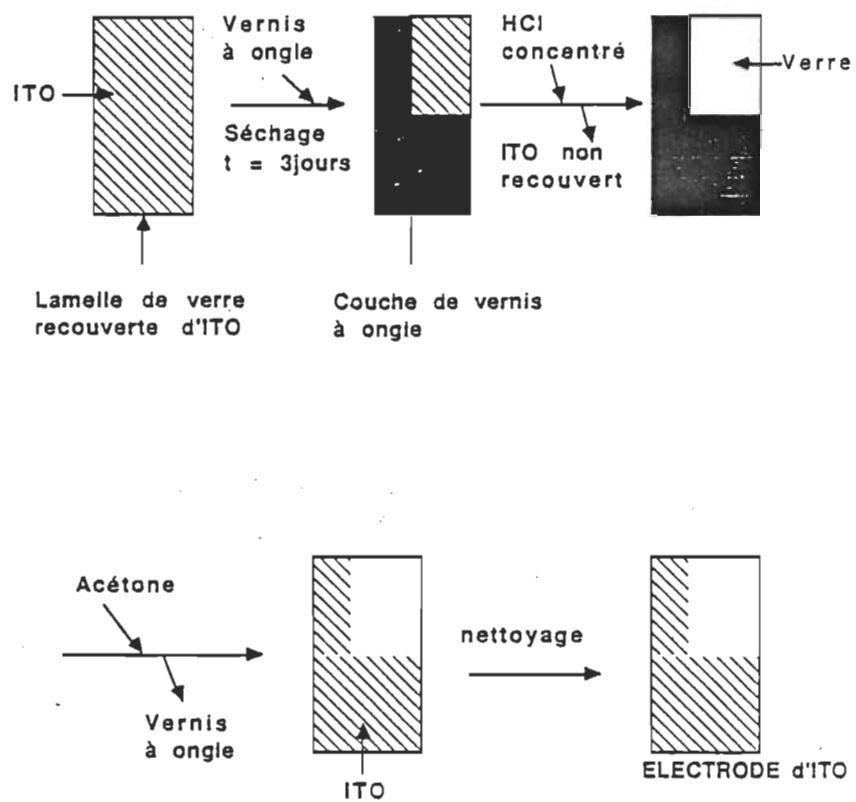


Figure 8 . Processus de préparation de l'électrode d'ITO .

III.2.1.b) Nettoyage des lamelles à électrode d'ITO.

On plonge les lamelles dans de l'acide sulfochromique concentré pendant environ 30 minutes dans le but de les débarrasser de toute trace d'impureté (graisse). Une fois sorties, elles sont abondamment et successivement rincées à l'eau du robinet puis à l'eau distillée. Ensuite, elles sont traitées dans une solution de NaOH (10 gouttes de NaOH concentré dans 500 ml d'eau distillée) pour neutraliser toute trace d'acide sulfochromique; puis le tout est soumis aux ultrasons par sonication. Finalement, on reprend le lavage des lamelles respectivement à l'eau distillée et déminéralisée (résistivité = 18 M Ω .cm) pendant environ 10 minutes. Cette méthode de nettoyage des lamelles a été mise au point au Centre de recherche en photobiophysique par Monsieur Gaétan Munger.

Il est à noter que cette étape est certes la plus critique, car elle conditionne la performance des cellules photovoltaïques (la qualité de l'interface).

III.2.2) Préparation de l'électrode de CdS.

Dans un bécher de 200 ml rempli au trois quart de diméthylsulfoxyde (DMSO), on ajoute 0.05 mole de CdCl₂ anhydre et 0.14 mole de soufre élémentaire. A une distance de 3 cm l'une de l'autre, sont fixées les électrodes de platine (anode) et d'ITO (cathode) dans

un couvercle de Teflon. Une fois toutes les connections électriques faites, on chauffe le mélange dans un bain d'huile de paraffine (entre 110 et 120°C), et cathodiquement, en appliquant une densité de courant d'environ 12 mA/cm² pendant un temps approximatif de 4 secondes, on obtient par électrodéposition la couche jaune de CdS sur l'électrode d'ITO, et ce, selon la réaction électrochimique suivante:



Ensuite, on retire la lamelle de la cellule électrolytique pour la plonger immédiatement dans du DMSO chaud et pur (T = 110°C) afin d'éliminer l'excès de soufre élémentaire. Enfin, elle est rincée avec de l'acétone pour éliminer toute trace de DMSO (solvant très toxique). La figure 9 présente le schéma détaillé du dispositif d'électrodéposition. Le CdS électrodéposé sur de l'ITO se caractérise non seulement par sa couleur jaune mais aussi par son spectre d'absorption caractéristique tel que présenté à la figure 10. Sa zone d'absorption s'étend strictement de 350 à 520 nm. Cette méthode est empruntée de Baranski et Fawcett (1980) ⁶⁹.

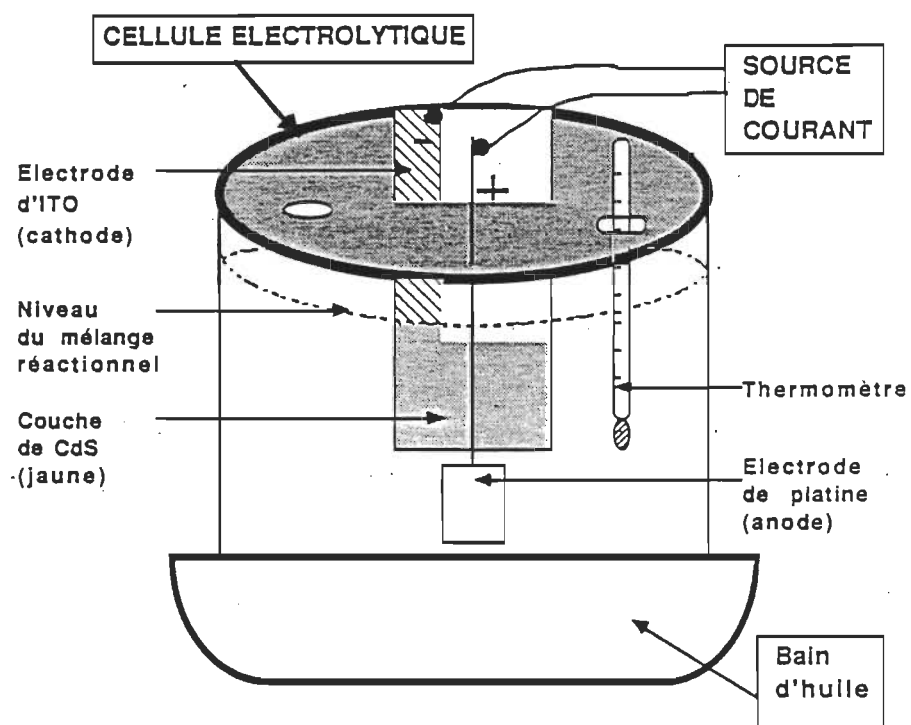


Figure 9 . Méthode de préparation de l'électrode de CdS .

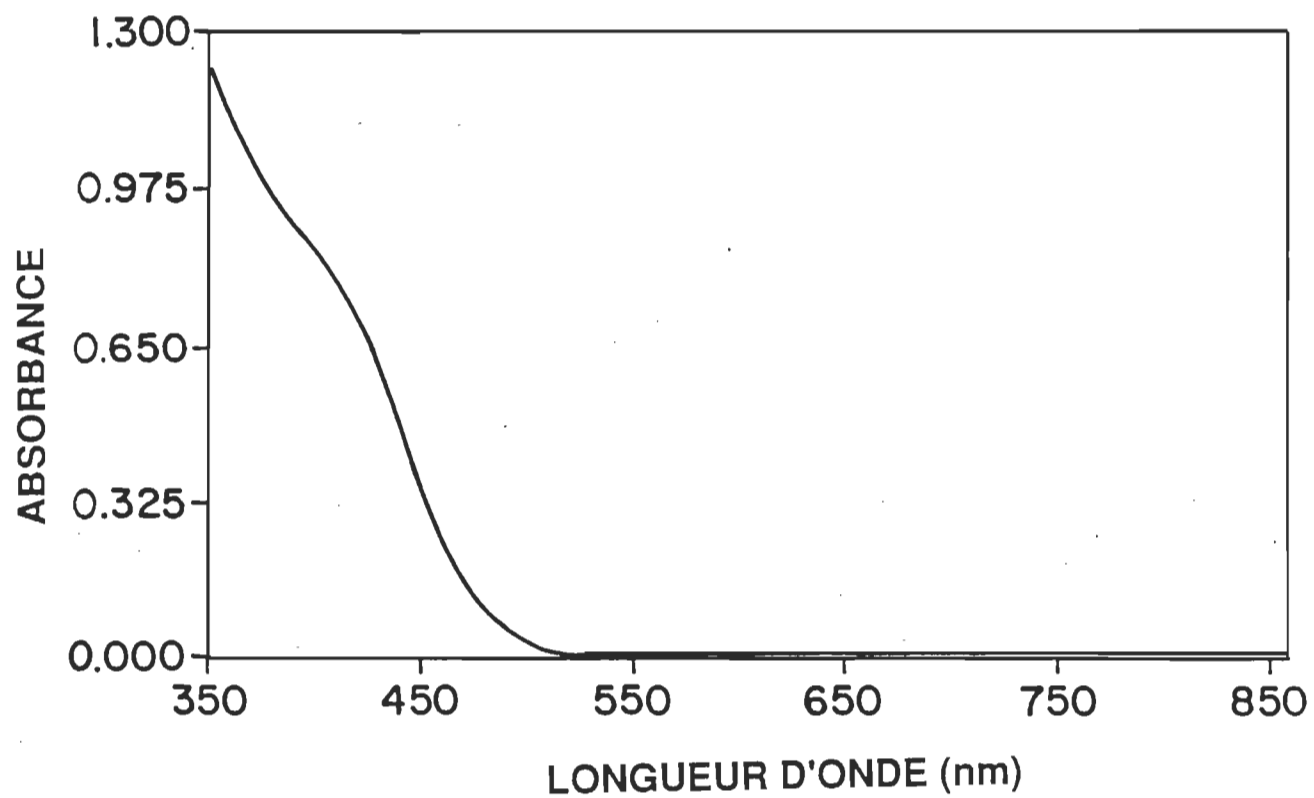


Figure 10 . Spectre d'absorption du CdS électrodéposé sur l'électrode d'ITO .

III.2.3) Préparation de la chlorophylle a.

Dans un ballon de 100 ml soigneusement nettoyé et très bien séché (comme dans le cas des lamelles) et contenant 50 ml d'isooctane anhydre, on dissout 5 mg de Chl a microcristalline. Le mélange est soniqué jusqu'à la dissolution complète des cristaux de Chl a à $T = 0^{\circ}\text{C}$. Si le rapport des absorbances à 740 et 680 nm est supérieur à 5, alors la solution de Chl a est prête pour l'utilisation. A l'aide d'une pipette Pasteur bien nettoyée, on ajoute approximativement 4 ml de la solution de Chl a cristalline dans la cellule électrolytique qui est illustrée à la figure 11 a. L'application d'une tension de 1000 V aux électrodes de la cellule électrolytique permet d'obtenir une couche verte homogène de Chl a électrodéposée sur l'électrode de CdS. L'épaisseur du film de Chl a est fonction de la concentration de la Chl a en solution et du temps d'électrodéposition. La Chl a microcristalline se caractérise par son spectre d'absorption qui est montré à la figure 12. Il révèle deux bandes principales: l'une dans la partie bleue du spectre, soit de 445 à 450 nm, appelée bande de Soret et l'autre dans la partie rouge du spectre, soit 740 à 745 nm. Cette méthode est empruntée de Tang et Albrecht (1974) ⁷⁰.

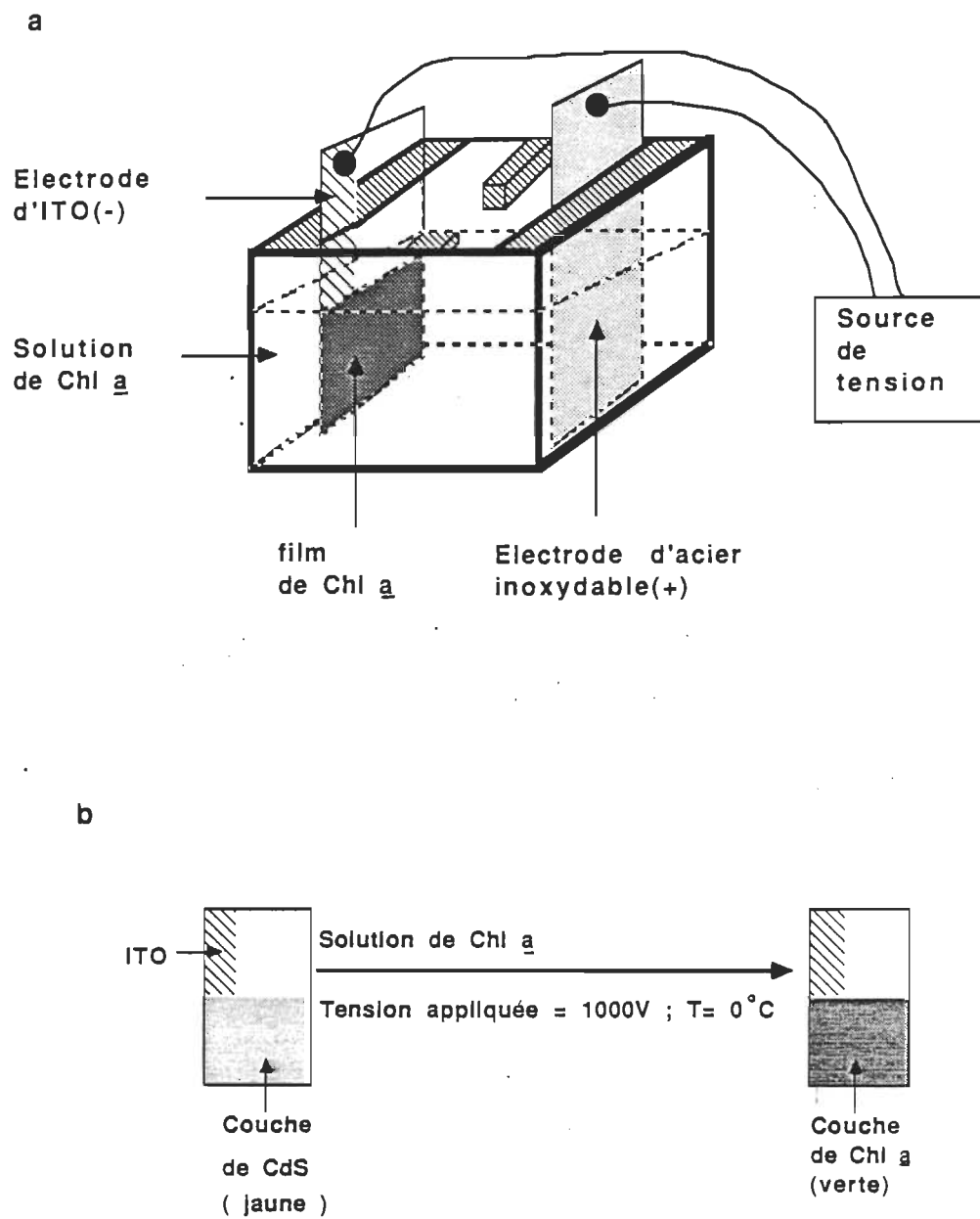


Figure 11 . Processus de préparation du film de Chl a microcristalline :
a) montage et b) électrodéposition .

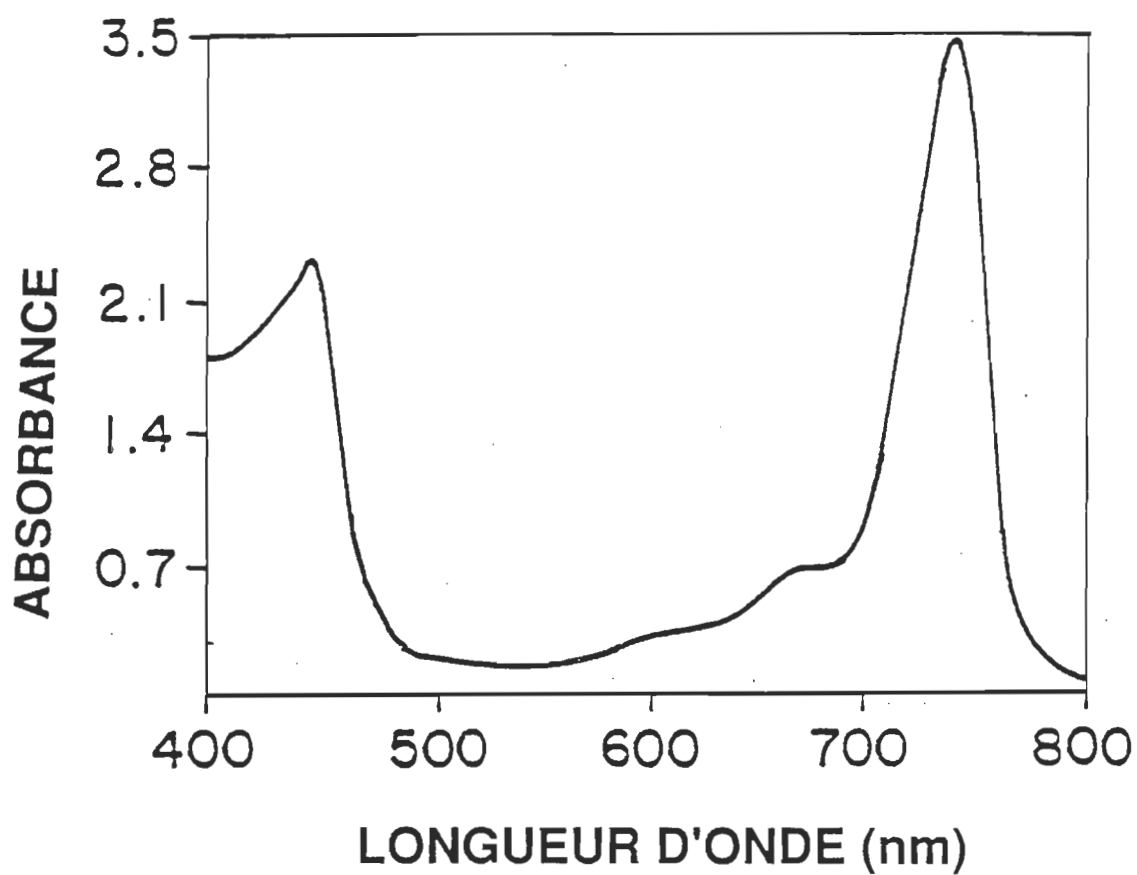


Figure 12 . Spectre d'absorption de la Chl *a* électrodéposée sur le CdS .

III.2.4) Préparation de l'électrode d'argent.

Elle se prépare dans un évaporateur couplé de pompes mécanique et ionique sous un vide poussé de l'ordre de 2×10^{-9} à 1×10^{-9} Pa. On dépose dans un petit bateau fixé dans la cloche et relié à une source de courant, environ 0.1 mg d'argent métallique. Ensuite, on fait le vide jusqu'à la pression désirée; grâce à la source de courant électrique, le bateau est chauffé jusqu'à l'évaporation de l'argent. Ce processus de préparation de l'électrode d'Ag est présenté à la figure 13. Le taux d'évaporation doit être gardé faible (1 Å/s) afin d'éviter un court-circuit dans les cellules.

Aussitôt que l'épaisseur désirée est atteinte, l'évaporation est arrêtée et on obtient des cellules photovoltaïques complètes prêtes pour les mesures. La structure finale en trois dimensions de la partie efficace de la pile solaire est présentée à la figure 14.

III.3) Appareillage.

III.3.1.a) Appareils utilisés dans la fabrication d'une cellule photovoltaïque.

La fabrication d'une cellule solaire de configuration sandwich de type ITO/CdS/Chl a/Ag ainsi que son utilisation pour les mesures

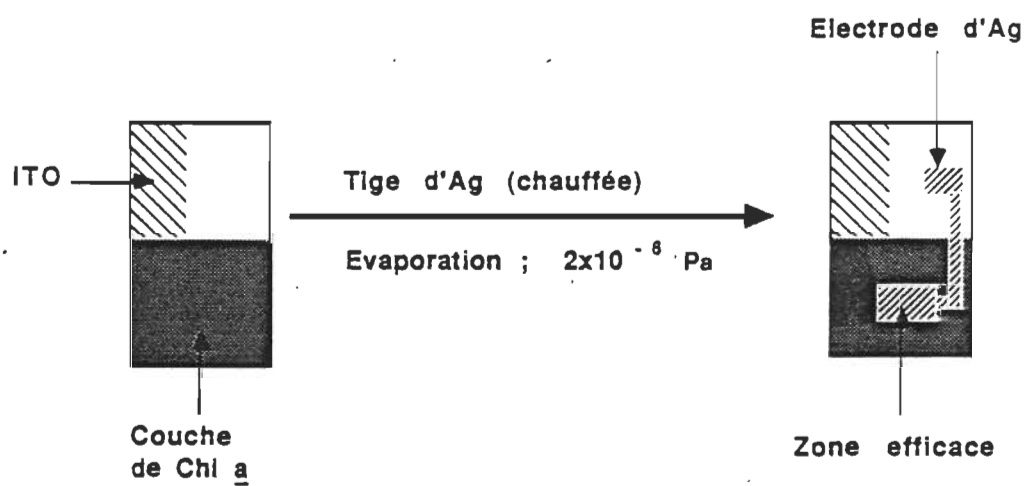


Figure 13 . Processus de préparation de l'électrode d'argent .

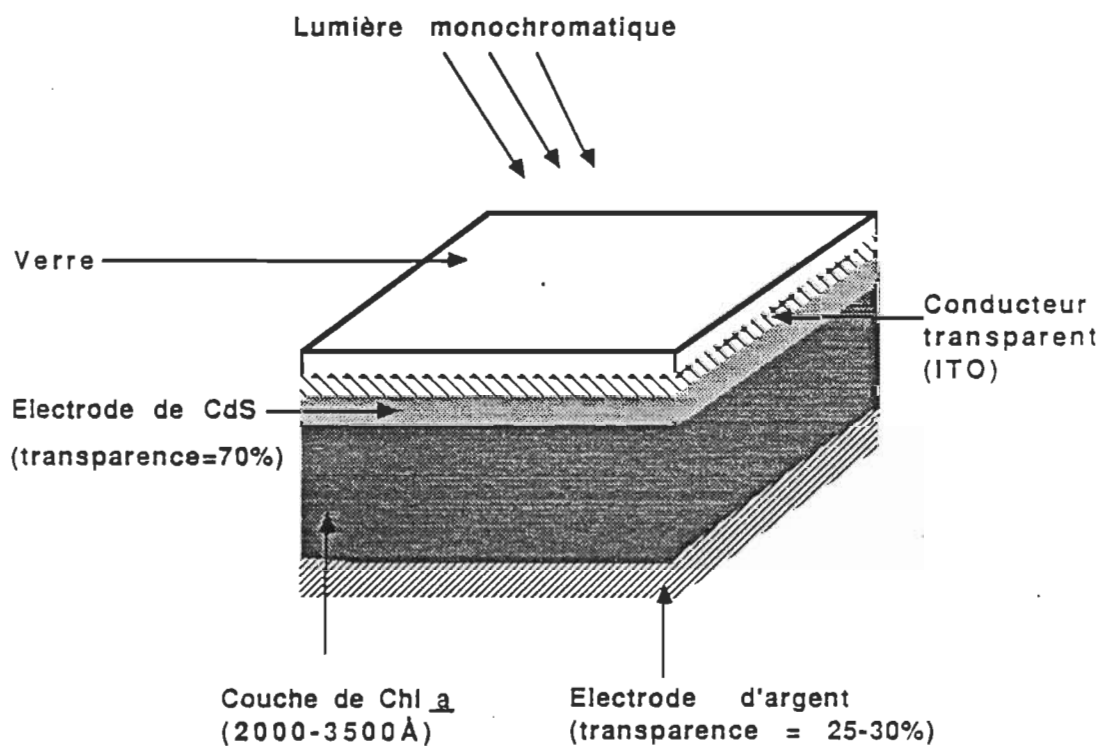


Figure 14 . Coupe tridimensionnelle de la partie efficace d'une cellule solaire de type ITO/CdS/Chl a/Ag .

photovoltaïques nécessitent un nombre assez considérable d'appareils. L'utilisation de ces appareils va de pair avec les différentes étapes du protocole expérimental décrit ci-dessus.

Dans le processus de fabrication de la cellule, un sonicateur " ultra cleaner B-220, Branson a SmithKline Company " est utilisé pour le nettoyage des lamelles aux ultrasons, ainsi que pour la dissolution de la chlorophylle a dans l'iso-octane. Les eaux distillée et déminéralisée sont obtenues respectivement dans notre laboratoire avec un distillateur " Megapure " et un filtreur " Nanopure" des compagnies " Corning " et "Sybron/Barnstead ". Pour l'électro-déposition du CdS et de la Chl a, on a utilisé respectivement comme sources de courant et de tension un " Regulated Power supply, PMC Power/Mate Corp." et un "Precision HV.Power supply, NIMPAC 105, Velonex, Santa Clara, CA, U.S.A ". Toute valeur de tension, de courant et de résistance est mesurée à l'aide d'un électromètre " Keithley 169 Multimeter ". Les spectres, l'épaisseur des films électrodéposés, et la transmittance des électrodes sont mesurés par un spectrophotomètre uv - visible " 553 Fast Scan UV. Visible Spectrophotometer, Perkin Elmer ". L'argent est évaporé dans un évaporateur " Riber " couplé des pompes ionique et mécanique Edwards PRM 10 de "Edwards High Vacuum International, England " . Lors de l'évaporation, on mesure l'épaisseur de l'argent déposé sur les lamelles à l'aide d'un crystal relié à un moniteur "Thickness Monitor, Model TM-100"; tous deux de la compagnie"Maxtek Inc., OR, U.S.A."

III.3.1.b) Système des mesures photovoltaïques.

Pour les mesures photovoltaïques, le dispositif utilisé avec toutes ses composantes est représenté à la figure 15. La source de lumière se compose d'une lampe halogène de 50 W provenant de " Oriel Corporation of America, USA ". L'intensité de la lumière incidente est mesurée à l'aide d'un détecteur photonique "United Detector Technology 21 A Power Meter, Optikon " . On sélectionne la longueur d'onde avec un monochromateur " Jobin, Yvon, France " ayant une bande passante de 4 nm/mm pour une fente de 2mm; soit par exemple 680 ± 8 nm pour la résolution à 680 nm. La cage de Faraday qui protège la cellule de toute émanation électromagnétique a été conçue par l'atelier de mécanique de l'Université du Québec à Trois-Rivières. On mesure le courant électrique généré par la cellule à l'aide d'un électromètre " Keithley 616 Digital Electrometer ". Quant à la boîte de résistance variable, elle a été fabriquée par Monsieur Alain Tessier de notre équipe de recherche. En ce qui concerne les mesures de courant en fonction de la tension appliquée, la boîte de résistance et l'électromètre sont remplacés respectivement par un filtre à courant fabriqué par Monsieur André Paquet de notre équipe et un picoampèremètre "Keithley 485 Autoranging Picoampere-meter" dont le dispositif de mesures est présenté à la figure 15.

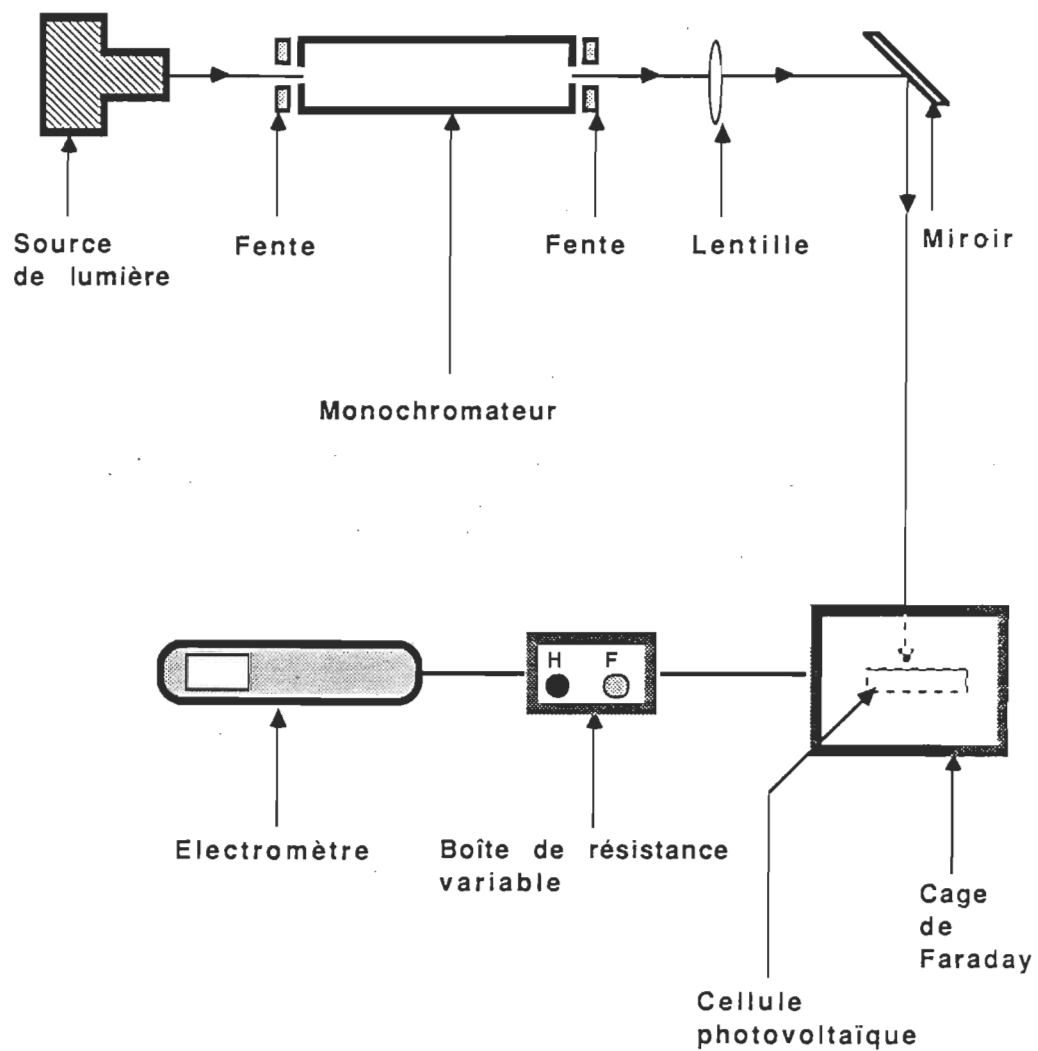


Figure 15 . Schéma du dispositif de mesure .

III.4) Mesures.

La cellule est placée dans une cage de Faraday, et l'excitation est faite avec une lumière monochromatique. Le photocourant et la phototension générés sont mesurés par l'électromètre. La puissance de sortie de la cellule est mesurée en variant la résistance externe de 50 k Ω à 1000 M Ω . Pour une description plus détaillée du mode des mesures, consulter Dodelet et al.(1979)²⁶; Diarra (1988) ⁷¹.

CHAPITRE IV

RESULTATS

IV.1) Mesures courant - tension (I - V) en obscurité.

La figure 16 montre une courbe de la variation du courant en obscurité en fonction de la tension appliquée à la cellule de configuration de type ITO/CdS/Chl a/Ag. L'épaisseur du film de Chl a est environ 3000 Å. La cellule montre un fort effet rectifiant sous une polarisation directe correspondant à une tension négative appliquée à l'électrode de CdS par rapport à celle d'Ag; le rapport de rectification à 1.0 V est de 400. Cette variation du courant en fonction de la tension appliquée (surtout la partie correspondant à la polarisation directe de la cellule à 1.5V) vérifie bien l'équation modifiée de Shockley (5). Les valeurs de R_s , R_{sh} , n et de I_0 obtenues à partir de ces mesures sont respectivement de 1 MΩ, 1 GΩ, 2 et 1×10^{-11} A/cm².

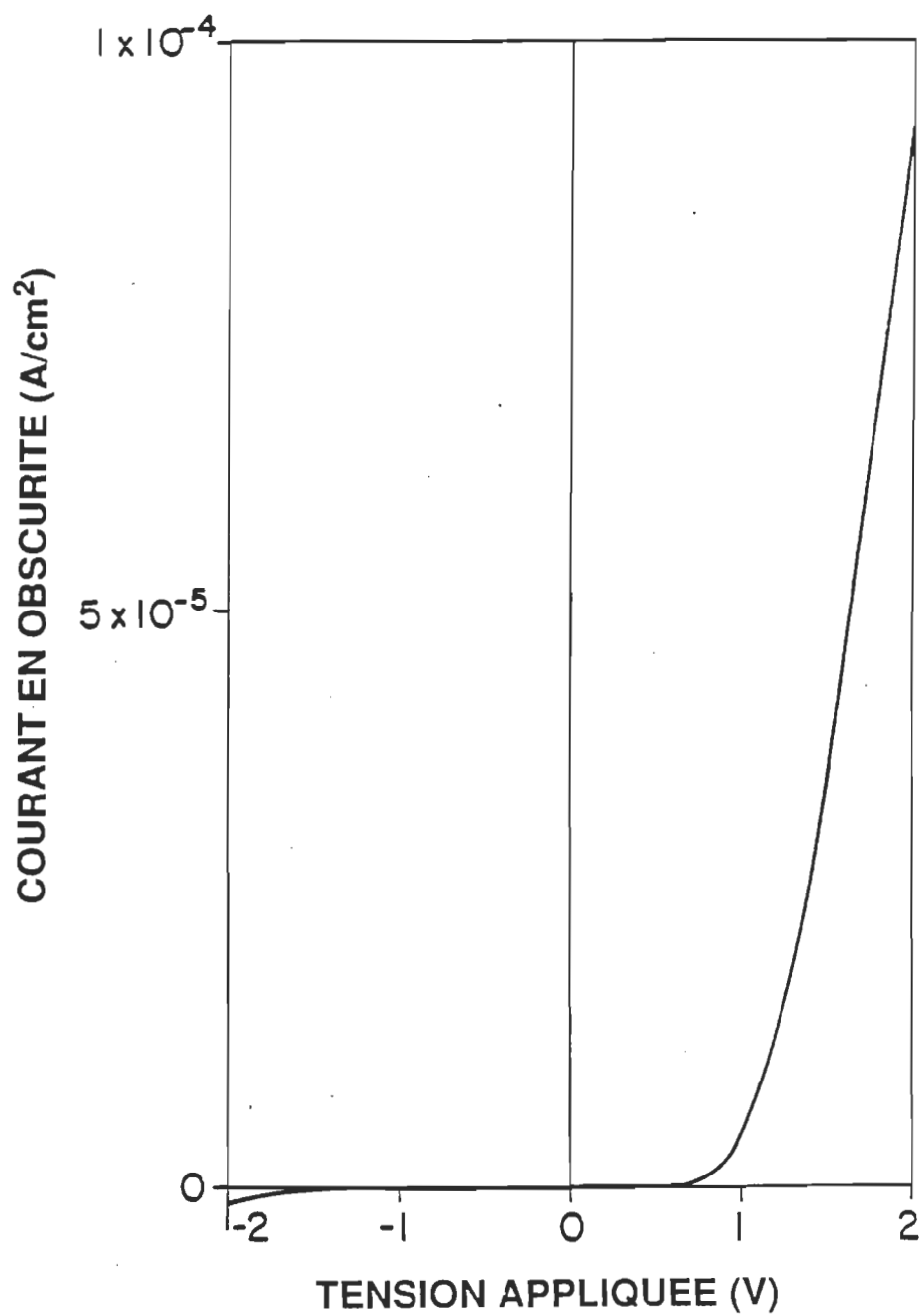


Figure 16 . Courbe de variation du courant en fonction de la tension appliquée à une cellule solaire de type ITO / CdS / CHI_a / Ag en obscurité .

IV.2) Effets de la lumière.

Sous illumination, l'électrode de CdS devient négative par rapport à celle d'Ag. Les cellules génèrent une phototension en circuit ouvert de 350 à 400 mV et un photocourant en court-circuit de 150 à 200 nA/cm² pour une intensité de lumière incidente de 20 μ W/cm² à 740 nm qui est la longueur d'onde à laquelle la Chl a absorbe le plus fortement dans la région du rouge. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 1. Outre 740 nm, la propriété photoélectrique de la cellule a été observée sur toute la gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 800 nm. En obscurité, les cellules produisent un très faible courant en court-circuit, variant entre 0.05 et 0.1 nA/cm² et une tension de l'ordre de 5 à 20 mV en circuit ouvert; ces derniers ayant le même signe que leurs photoanalogues. Le photocourant et la phototension sont respectivement environ 1500 - 2000 et 10 - 20 fois plus grands que le courant et la tension mesurés en obscurité. Ces rapports traduisent la manifestation de l'effet de la lumière et spécifiquement de l'effet photovoltaïque dans nos cellules.

Des propriétés photovoltaïques de ces cellules illuminées à travers l'électrode de CdS sont décrites ci-dessous.

Tableau 1: Paramètres photovoltaïques de cellule solaire de configuration sandwich de type ITO/CdS/Chl a/Ag à diverses longueurs d'onde. L'intensité lumineuse est de $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; l'épaisseur du film de Chl a est d'environ 3500 Å; le nombre de mesures reproductives est de 142.

	Longueur d'onde (nm)		
	740	680	560
Photocourant en court-circuit (nA/cm^2)	150-200	100-130	50-70
Phototension en circuit ouvert (V)	0.35-0.40	0.35-0.40	0.25-0.30
Exposant caractéristique de l'intensité de la lumière incidente	0.75	0.80	0.88
Facteur de forme: ff	0.26	0.34	0.37
Efficacité de conversion (%)	0.17	0.12	0.04
Rendement quantique de génération de charges: ϕ	0.03	0.08	0.09
Facteur d'idéalité: n	1.6-1.8		
Courant de saturation (A/cm^2)	1×10^{-11}		

IV.2.1) Variation du courant en court-circuit (I_{cc}) en fonction de l'intensité de la lumière incidente (I_{inc}).

La cellule est illuminée avec une lumière monochromatique à travers l'électrode de CdS à 740, 680 et 560 nm. Les mesures de variation de I_{cc} en fonction de I_{inc} enregistrées à ces longueurs d'onde sont tracées dans la figure 17.

Considérant les spectres d'absorption du CdS électrodéposé sur l'électrode d'ITO et de la Chl a microcristalline, on a évité les longueurs d'onde plus courtes que 550 nm afin de minimiser l'effet de l'interférence de l'absorption du CdS sur les propriétés photovoltaïques de la Chl a.

Comme on peut le voir à la figure 18, les courbes $\ln - \ln$ de I_{cc} en fonction de I_{inc} sont des droites et suggèrent que I_{cc} suit la relation $I_{cc} \propto (I_{inc})^\gamma$, où l'exposant γ dépend du degré de recombinaison des porteurs de charge durant le transport aux électrodes. Les valeurs de γ obtenues à 740, 680 et 560 nm sont respectivement de 0.75, 0.80 et 0.88 pour les valeurs d'intensité utilisées dans les courbes de I_{cc} en fonction de I_{inc} de la figure 17. Ces valeurs de γ des cellules ITO/CdS/Chl a/Ag se comparent aux résultats obtenus dans notre laboratoire ³¹ avec les cellules de configuration de type Al/Chl a/Ag ainsi qu'à ceux rapportés dans différentes études par d'autres auteurs sur la Chl a ²⁴ et des cellules à base de porphyrine et de phtalocyanine. Par exemple, Fan et Faulkner (1978)¹⁶ avaient rapporté des valeurs de γ variant entre 0.8

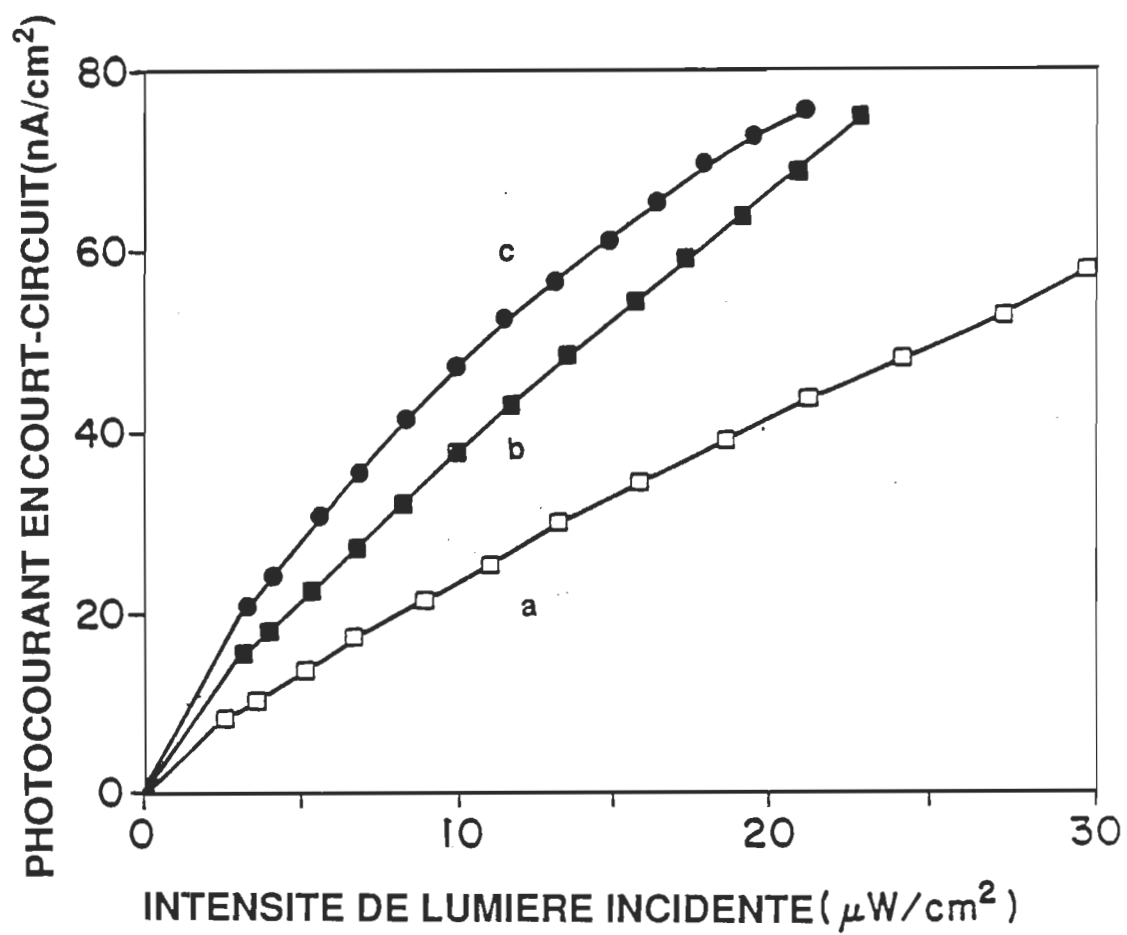


Figure 17. Courbes du photocourant en court-circuit en fonction de l'intensité de lumière incidente : a) 560 nm ; b) 680 nm et c) 740 nm .

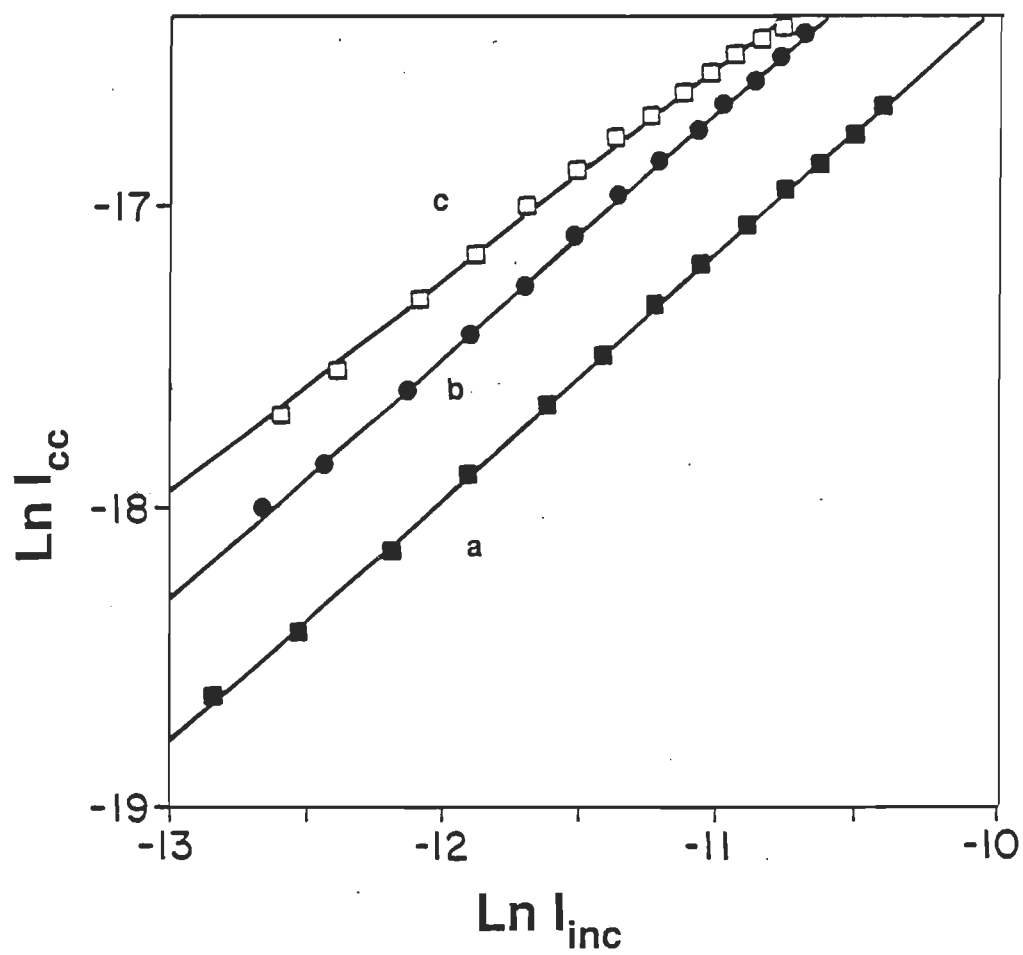


Figure 18. Courbes de variation Ln-Ln de I_{cc} en fonction de I_{inc} : a) 560 nm; b) 680 nm et c) 740 nm.

et 1.0 pour des cellules de $\text{In}/\text{H}_2\text{Pc}/\text{Au}$; Loutfy et al. (1981)¹⁷ avaient trouvé $\gamma = 0.8$ pour les cellules de $\text{In}/\text{x-H}_2\text{Pc}/\text{NESA}$. Kampas et Gouterman (1977)¹² avaient obtenu une valeur de $\gamma = 0.8$ avec des cellules de type $\text{Al}/\text{tétraphénylporphine}/\text{Ag}$, tandis que Yamashita et al. (1982)¹³ rapportaient que $0.88 < \gamma < 0.93$ pour plusieurs films de porphyrine en sandwich entre les électrodes d'Al et d'Ag.

Pour notre configuration des électrodes, la dépendance du photocourant (I_{ph}) sur l'intensité de lumière incidente (I_{inc}) suit la relation suivante ^{72 , 73}:

$$I_{ph} = k \times (I_{inc})^{\frac{T}{T+T_c}} \quad (9)$$

où T (K) est la température à laquelle est soumise la cellule lors de l'expérimentation, T_c (K) représente la température caractéristique de la distribution des pièges dans la cellule. Sous des conditions usuelles, $T_c > T$ conduit à des valeurs de $0.5 < \gamma < 1$ pour plusieurs matériaux photoconducteurs organiques. D'après le tableau 1, les valeurs de γ obtenues avec les cellules de configuration de type $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{Chl a}/\text{Ag}$ à 740 nm sont généralement plus petites que celles obtenues à 680 et 560 nm. Notre interprétation se situe sur le degré élevé de recombinaison des porteurs de charge photogénérés qui sont, pour la même intensité de lumière incidente, produits en grand nombre à 740 nm comparativement à ceux qui sont photogénérés à

680 et 560 nm (longueurs d'onde de faible absorption de la lumière incidente par la chlorophylle a). De plus, les valeurs de γ , spécialement celles obtenues à 740 nm sont sensibles à la lumière. Par exemple, à 740 nm on obtient pour cette pile particulière, la valeur de $\gamma = 0.75$ pour une intensité de lumière maximale de $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Elle décroît jusqu'à 0.6 lorsque I_{inc} varie entre 30 et $40 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Mais pour les mêmes intensités de lumière (expériences identiques), elle passe de 0.80 à 0.75 pour $\lambda = 680 \text{ nm}$ et subit qu'un changement très négligeable à 560 nm; c'est-à-dire γ varie de 0.88 à 0.86. Ce comportement, une fois encore peut être dû à la désactivation prononcée des porteurs de charge à 740 nm, résultant en un photocourant (stable et mesurable) très modeste au fur et à mesure que l'intensité de lumière augmente. La décroissance des valeurs de γ en fonction de l'augmentation de l'intensité lumineuse a été aussi observée par d'autres chercheurs^{16,17}.

IV.2.2) Variation de la phototension en circuit ouvert (V_{co}) en fonction de l'intensité de lumière incidente (I_{inc}).

La figure 19 montre la variation de V_{co} en fonction de I_{inc} , qui, initialement rapide, devient lente dans la région des valeurs élevées de I_{inc} . La figure 20 illustre la variation logarithmique de l'intensité de la lumière incidente en fonction de la phototension en circuit

ouvert et par conséquent par rapport au photocourant en court-circuit telle que formulée dans l'équation (10). Ce comportement suit celui auquel on s'attend pour une jonction abrupte ⁷⁴; ainsi il est décrit mathématiquement par la relation suivante:

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_o} + 1\right) \quad (10)$$

où I_{cc} et I_o sont respectivement les courants en court-circuit et de saturation . Etant donné que les valeurs I_o et I_{cc} présentées dans le tableau 1 ou 2 sont respectivement de l'ordre du pA et du nA, alors la quantité I_{cc}/I_o devient très grande par rapport à l'unité; ainsi cela permet d'écrire:

$$\ln I_{cc} = \frac{q V_{co}}{n k T} + \ln I_o \quad (11)$$

Cette équation qui est celle d'une droite corrobore avec les résultats de la figure 20. Les valeurs de n et I_o obtenues à partir des courbes de variation de $\ln I_{inc}$ en fonction de V_{co} ou $\ln I_{cc}$ en fonction de V_{co} avec ces cellules à 740 nm, 680 nm et 560 nm varient de 1.7 à 2.0 et de 0.1×10^{-10} à 0.5×10^{-10} A/cm² respectivement; elles sont dans le

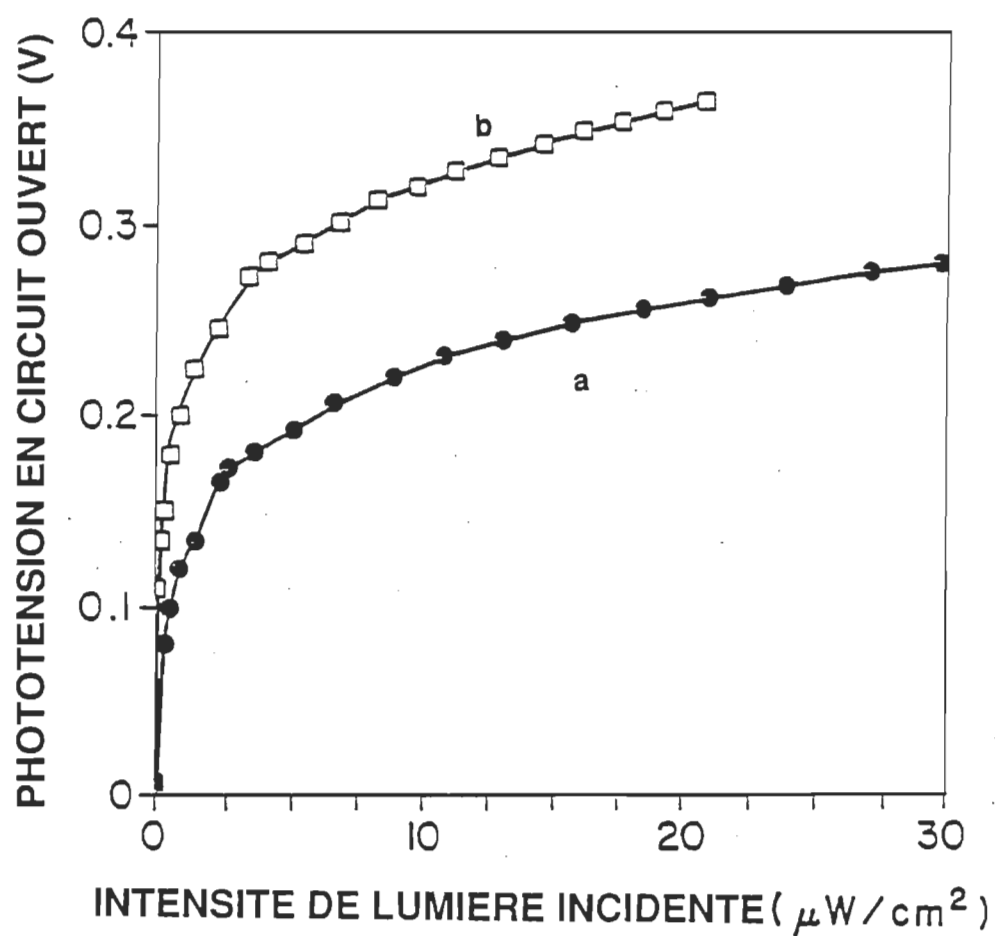


Figure 19 . Courbes de variation de la phototension en fonction de l'intensité de lumière incidente : a , 560 nm et b) 740 nm .

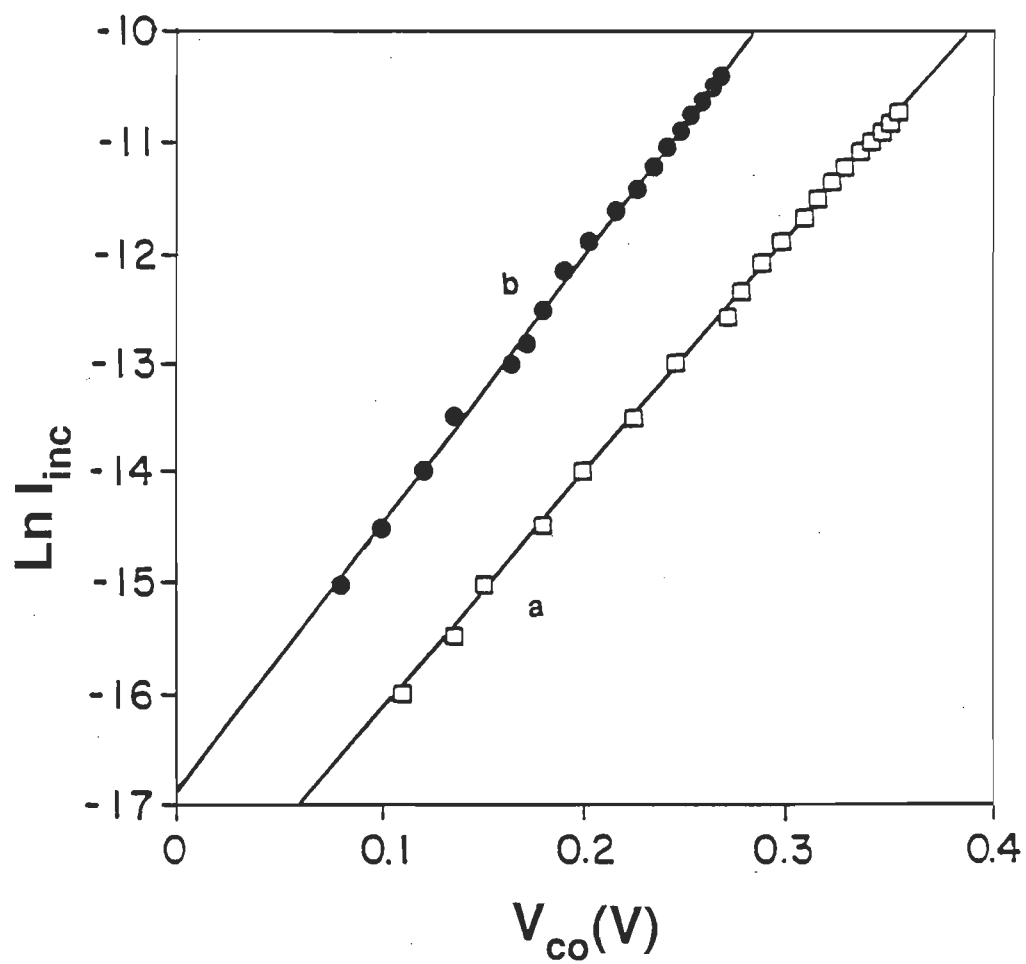


Figure 20 . Courbes de variation de $\text{Ln } I_{\text{inc}}$ en fonction du V_{co} :
a) 560 nm et b) 740 nm .

même ordre de grandeur que celles obtenues à partir des courbes $I - V$ concernant ces mêmes paramètres qui sont donnés dans la section IV.1.

IV.2.3) Variation du photocourant (I_{ph}) en fonction de la phototension (V_{ph}).

Les figures 21, 22 et 23 montrent les courbes de génération de puissance d'une cellule typique ITO/CdS/Chl a /Ag avec une épaisseur de film de Chl a d'environ 3000 Å. Les mesures de photocourant sont effectuées à 740, 680 et 560 nm respectivement. Ces courbes sont obtenues en variant la résistance de charge (résistance externe à la cellule) à une intensité de lumière incidente constante. Plusieurs paramètres d'intérêt comme le facteur de forme (ff), l'efficacité de conversion (η) et le rendement quantique de génération des porteurs de charge (ϕ) peuvent être évalués à partir de ces courbes. Le tableau 2 en est un exemple de mesures qui nous permettra de mieux comprendre la provenance des valeurs calculées de ces paramètres cités ci-dessus.

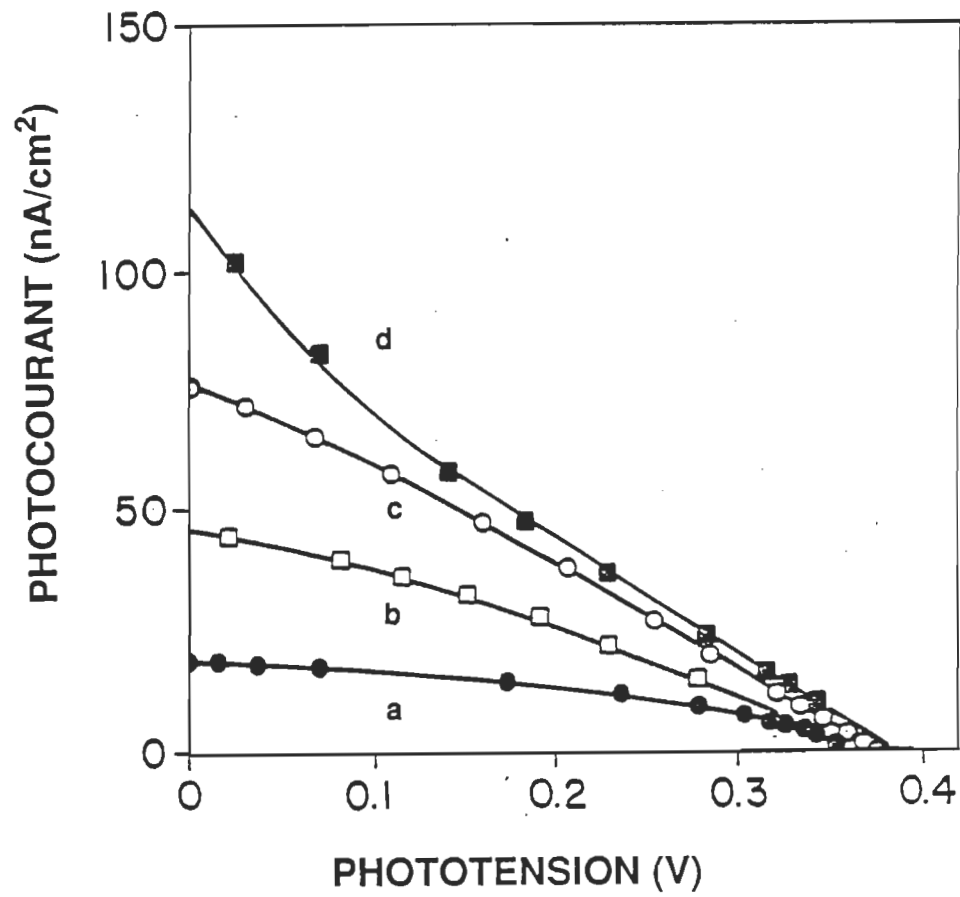


Figure 21 . Courbes de variation du photocourant en fonction de la phototension à différentes intensités lumineuses (740 nm) : a) $I_{inc} = 5 \mu W/cm^2$, $ff = 0.30$; b) $I_{inc} = 10 \mu W/cm^2$, $ff = 0.28$; c) $I_{inc} = 20 \mu W/cm^2$, $ff = 0.26$ et d) $I_{inc} = 30 \mu W/cm^2$, $ff = 0.19$.

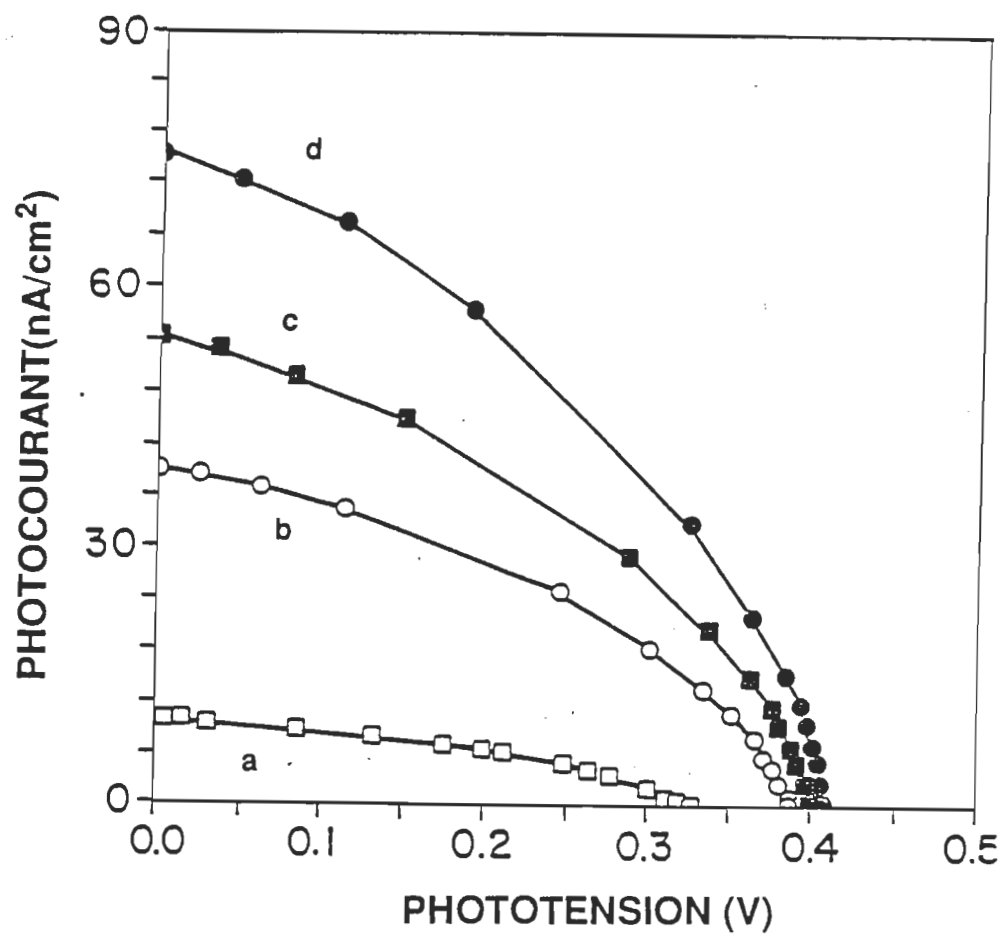


Figure 22 . Courbes de variation du photocourant en fonction de la phototension à différentes intensités lumineuses (680 nm) : a) $I_{inc} = 5 \mu W/cm^2$, $ff = 0.36$; b) $I_{inc} = 12 \mu W/cm^2$, $ff = 0.35$; c) $I_{inc} = 18 \mu W/cm^2$, $ff = 0.34$; d) $I_{inc} = 25 \mu W/cm^2$, $ff = 0.33$.

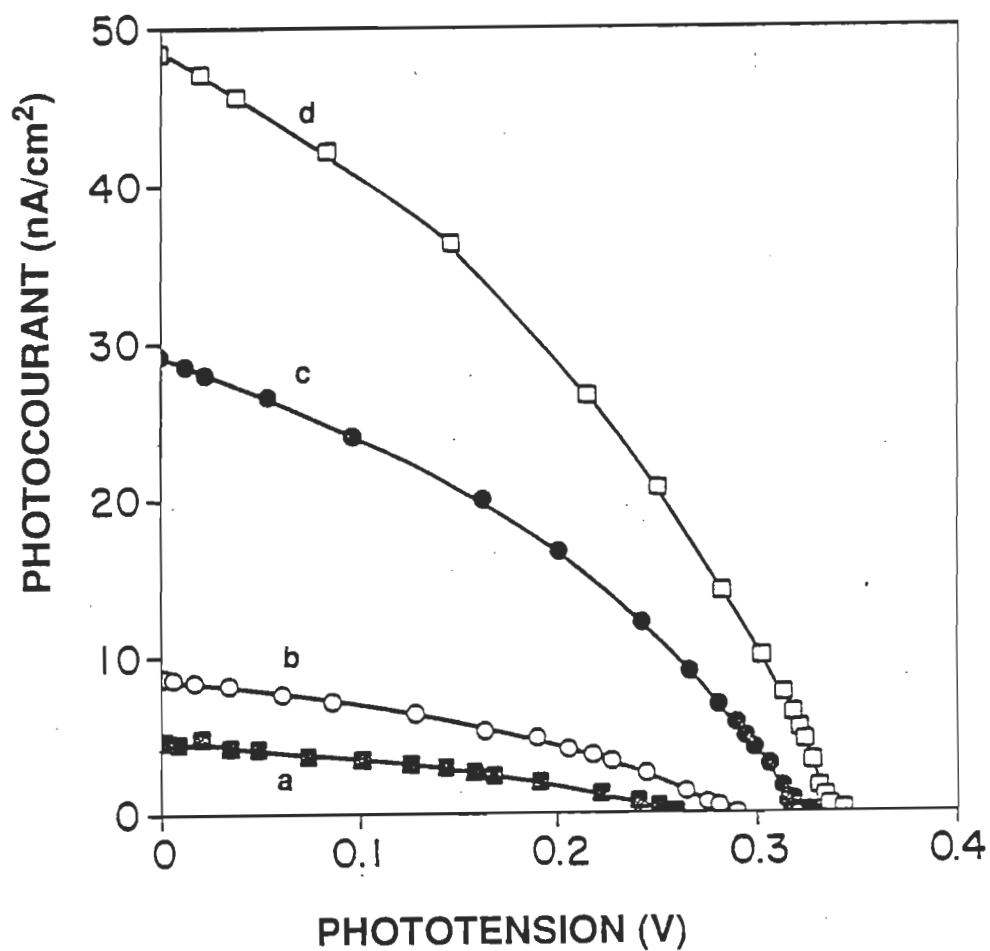


Figure 23 . Courbes de variation du photocourant en fonction de la phototension à différentes intensités lumineuses (560 nm) : a) $I_{inc} = 5 \mu W/cm^2$, $ff = 0.42$; b) $I_{inc} = 10 \mu W/cm^2$, $ff = 0.37$; c) $I_{inc} = 20 \mu W/cm^2$, $ff = 0.37$ et d) $I_{inc} = 40 \mu W/cm^2$, $ff = 0.36$.

Tableau 2: Exemple de mesures du photocourant en fonction de la résistance variable pour une cellule photovoltaïque particulière de type ITO/CdS/Chl a/Ag à $\lambda = 740 \text{ nm}$ pour $I_{\text{inc}} = 20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. A = résistance interne (R_s), B = le photocourant en court-circuit (I_{cc}), C = la phototension en circuit-ouvert (V_{co}) et D = la photopuissance maximale (P_{max}).

Résistance variable (Ω/cm^2) 1×10^6	Photocourant (A/cm^2) $I_{\text{ph}} \times 10^{-9}$	Phototension (V) $V_{\text{ph}} = R \times I_{\text{ph}}$	Photopuissance (W/cm^2) $P_{\text{ph}} = V_{\text{ph}} \times I_{\text{ph}}$ 1×10^{-9}
0	B → 200.000	0.000	0.000
0.4	148.000	0.052	8.744
1	108.400	0.108	11.710
A → 2	76.900	0.154	11.840 ← D
4	51.000	0.204	10.400
6	40.000	0.240	9.600
10	28.000	0.280	7.840
15	20.000	0.300	6.000
20	16.500	0.330	5.445
25	13.500	0.338	4.563
30	11.400	0.342	3.899
50	7.150	0.357	2.553
100	3.660	0.366	1.340
200	1.900	0.380	0.722
400	0.970	0.388	0.376
1000	0.410	0.410 ← C	0.172

IV.2.3.a) Facteur de forme.

Le facteur de forme se calcule à partir de l'expression suivante ⁵⁰ :

$$ff = \frac{V_{ph_{max}} \times I_{ph_{max}}}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (12)$$

où $V_{ph_{max}}$ et $I_{ph_{max}}$ sont respectivement la phototension et le photocourant à la puissance maximale; V_{co} et I_{cc} sont aussi respectivement la phototension en circuit ouvert et le photocourant en court-circuit.

Il donne une mesure de l'étanchéité ou la fermeté de l'interface rectifiante de notre cellule solaire par référence à une diode idéale dont le $ff = 1$. Les valeurs de ff de cette cellule particulière sont 0.42, 0.36 et 0.31 à 560, 680 et 740 nm respectivement, pour une intensité de lumière incidente de $5 \mu W/cm^2$. Les facteurs de forme des cellules solaires de Si et de GaAs sont de 0.75 à 0.8 ⁷⁵. Les faibles valeurs de facteur de forme obtenues dans cette étude sont comparables à celles des autres cellules à base de pigments organiques ^{14, 16, 17, 21, 31, 37}.

On croit généralement que les faibles valeurs de facteur de forme obtenues avec les dispositifs photovoltaïques sont attribuables à deux phénomènes indépendants: les résistances en

série très élevées et la nature de la photogénération des porteurs de charge qui dépend du champ électrique ¹⁵, ⁷⁶. Dans les cellules à base de composants inorganiques, les faibles valeurs de facteur de forme sont habituellement attribuées aux hautes valeurs de résistances en série. Cependant, dans les cellules qui sont constituées de substances organiques, les hautes résistances et la nature de la photogénération des porteurs de charge dépendant du champ électrique sont probablement les principales causes de ces résultats.

Il est à noter que les facteurs de forme à 740 nm, sont toujours inférieurs à ceux obtenus à 680 et 560 nm. De plus, la variation des ff avec l'intensité de lumière est similaire à celle de γ en fonction de I_{inc} , en ce sens qu'il y a une décroissance des ff avec l'augmentation de I_{inc} , tandis qu'à 680 et 560 nm on ne note qu'un faible changement.

IV.2.3.b) Efficacité de conversion.

Ce paramètre est déterminé à partir de la relation suivante ⁷⁶:

$$\eta (\%) = \frac{I_{sc} \times V_{co} \times ff}{I_{inc}} \times 100 \quad (13)$$

où I_{inc} est l'intensité de la lumière incidente sur le film de Chl a corrigée par rapport à l'électrode de CdS. Les valeurs d'efficacité de conversion calculées à 740, 680 et 560 nm sont respectivement de 0.17, 0.12, 0.04 pour une valeur constante de $I_{inc} = 20 \mu W/cm^2$. Quoique les valeurs de ff et γ obtenues à 560 soient supérieures à celles de 680 et 740 nm, η évaluée à cette longueur d'onde est plus petite. Cela s'explique par le fait que les valeurs de η ont été calculées pour une même puissance incidente. Cependant, en guise de comparaison, mentionnons que le paramètre le plus important est le rendement quantique de génération de charge par photon absorbé.

IV.2.3.c) Rendement quantique de génération des porteurs de charge.

Il s'évalue à partir de l'expression suivante ¹⁷:

$$\phi(\%) = \frac{I_{cc} \times 1240}{I_{abs} \times \lambda} \times 100 \quad (14)$$

où I_{cc} est en A / cm^2 , λ en nm, I_{abs} en W/cm^2 et I_{abs} est l'intensité de la lumière absorbée dans la région de la barrière de Schottky de la cellule.

Avec une largeur de barrière de 400 Å; une valeur raisonnable pour une cellule photovoltaïque à base de composant organique ^{30,36}, I_{abs} à 740, 680 et 560 nm est de 55, 15, et 8% respectivement; les valeurs correspondantes de ϕ sont de 3, 8, 9% respectivement. La faible valeur de ϕ à 740 nm peut être due à la faible dissociation des excitons moins énergétiques ou à la recombinaison des porteurs de charge.

IV.2.3.d) Effet de l'intensité lumineuse sur l'efficacité de conversion (η).

Les rendements de conversion calculés à ces trois longueurs d'onde semblent demeurer plus ou moins constants jusqu'à I_{inc} égale à 60 $\mu W/cm^2$, mais décroissent par la suite pour des valeurs élevées d'intensité de lumière spécialement à 740 nm. Cette sorte de décroissance en fonction des intensités de lumière incidente a été observée avec les autres cellules à base de pigment organique et on croit qu'elle est due à la dépendance sous linéaire du photocourant en fonction de I_{inc} .¹⁸.

D'après les résultats présentés à la figure 24, les efficacités de conversion des cellules décroissent quand elles sont soumises à une illumination continue. La chute rapide et prononcée de η dans le temps reflète probablement la très forte désactivation des porteurs de charge déjà observée dans les cellules pour des grandes valeurs initiales du photocourant. Ensuite, elle devient de moins en moins

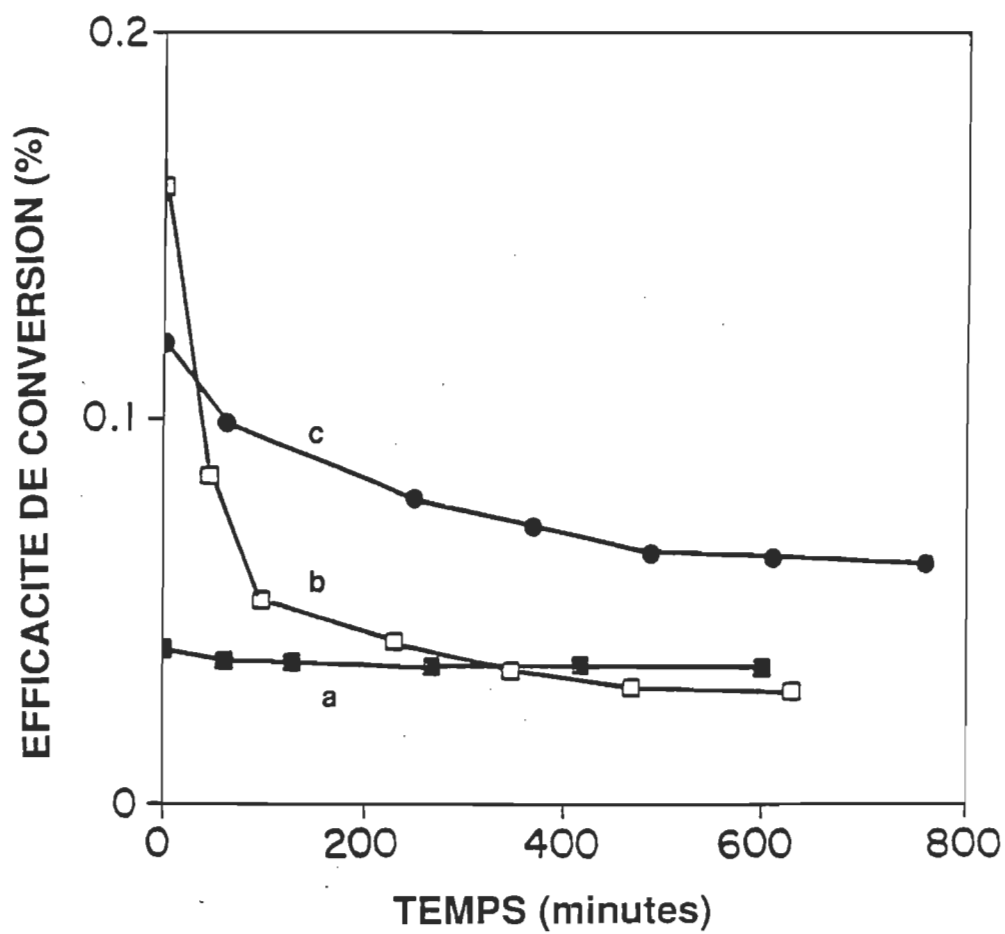


Figure 24 . Courbes de variation de l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique en fonction du temps : a) 560 nm , b) 680 nm et c) 740 nm .

importante au fur et à mesure que le photocourant devient progressivement petit. En plus, la dégradation de la Chl a sous illumination continue de la cellule peut contribuer à la diminution de l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Une fois encore, on peut voir la décroissance prononcée de η à 740 nm, alors qu'elle est très faible à 560 nm dans les mêmes conditions expérimentales.

IV.2.3.e) Résistances internes.

Les résistances internes sont calculées à la puissance maximale générée par les cellules et se situent entre 20 et 35 $M\Omega/cm^2$ pour les faibles valeurs de I_{inc} , soit 2 à 5 $\mu W/cm^2$, mais décroissent jusqu'à des valeurs de R_s variant entre 1 et 5 $M\Omega/cm^2$ lorsqu'on travaille dans l'intervalle de $20 < I_{inc} < 40 \mu W/cm^2$. Pour des valeurs très élevées de I_{inc} (100 - 200 $\mu W/cm^2$), R_s tend vers des valeurs très faibles, c'est-à-dire, de l'ordre de 1 Ω/cm^2 . Mais ces valeurs restent non quantifiables du fait que la limite inférieure de notre boîte de résistance variable est de 50 $k\Omega/cm^2$.

Ces valeurs de résistance interne de l'interface CdS/Chl a sont similaires à celles obtenues pour des cellules de porphyrine et de phtalocyanine.

IV.2.4) Spectres d'action.

Ils sont obtenus en traçant I_{CC} en unité relative en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Le photocourant a été corrigé pour un flux constant de photons et par rapport à la transmission des électrodes de CdS et d'Ag. Une valeur de 0.8 de γ est utilisée pour toutes les longueurs d'onde. Ces spectres sont présentés dans la figure 25.

Le spectre d'action illuminé du côté CdS (a) suit exactement le profil du spectre d'absorption de la Chl a microcristalline électrodéposée sur l'électrode de CdS. Lorsque l'éclairement de la cellule se fait à travers l'électrode d'Ag, on enregistre un spectre d'action inversé par rapport au spectre d'absorption de la Chl a. On note la présence des bandes dans la région où l'absorption de la lumière est faible et des vallées dans les régions où elle est forte. La nature de spectre d'action inversé a été rapportée dans plusieurs études effectuées sur des cellules photovoltaïques dans lesquelles l'épaisseur du film du pigment organique est plus grande que la largeur de la barrière de potentiel 16 , 19 , 21 , 24 , 26.

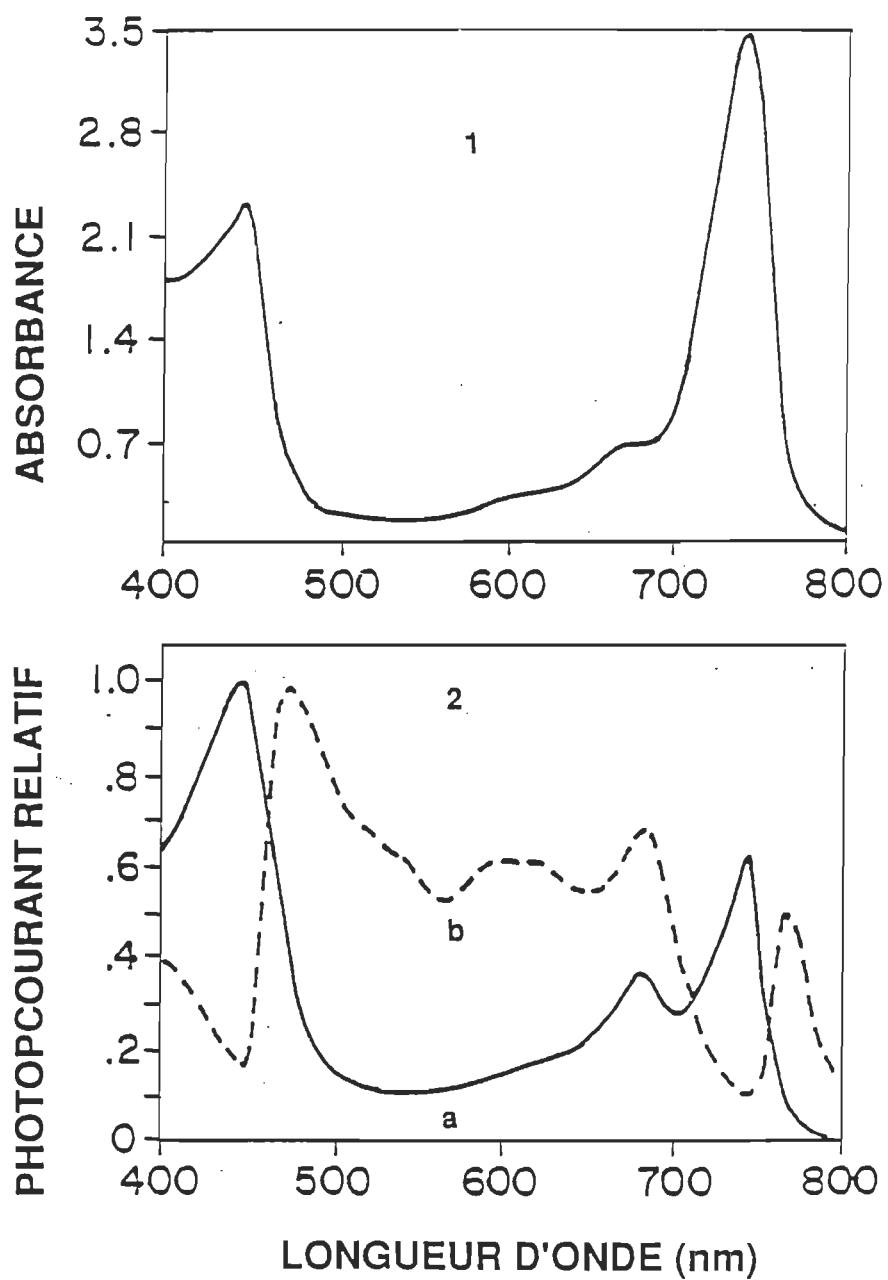


Figure 25 . Spectres : 1) d'absorption de la Chl *a* microcristalline et 2) d'action d'une cellule solaire de type ITO/CdS/Chl *a*/Ag [(a) illumination du côté du CdS ; (b) illumination du côté d'Ag .]

CHAPITRE V

DISCUSSION

V.1) Rectification.

La courbe $I - V$ montre une variation non linéaire du courant produit par la cellule en fonction de la tension appliquée. La portion de V positive présente une forte tendance exponentielle du courant en fonction de la tension appliquée, alors que pour des valeurs de $-2 < V < 0$ cette variation du courant en fonction de la tension extérieure est très faible. La portion des valeurs de tension positive traduit la polarisation directe, alors que celle des valeurs négatives de V montre une polarisation inverse de la cellule photovoltaïque. Pour $V < 0$, le courant généré se résume en celui de saturation. Cette courbe obtenue à partir des mesures faites en obscurité indique que l'amplitude du courant généré en fonction de la tension appliquée dépend de la polarisation. Elle prouve ainsi l'existence d'une barrière de potentiel dans la cellule. De plus, du

fait que les fonctions de travail du CdS, de la Chl a et de l'Ag soient respectivement de 4.0 ³⁷, 4.5 ³¹, et 4.7 eV ²⁶, on pourrait présumer qu'un champ électrique se trouve à l'interface CdS/Chl a. En se basant sur le concept théorique déjà énoncé dans le chapitre II concernant la formation d'une hétérojonction, on peut dire que la Chl a, en agissant comme semiconducteur de type p ⁷, forme un contact rectifiant avec le CdS qui possède une fonction de travail plus faible et un contact ohmique avec l'Ag dont la fonction de travail est plus élevée. La formation de barrière entre la Chl a et les métaux de faibles fonctions de travail comme le Ni, le Cr et l'Al et entre le CdS et les semiconducteurs organiques à haute fonction de travail comme les phtalocyanines a aussi été observée dans plusieurs autres travaux ^{24, 26, 36-38}. Etant donné que le CdS est un semiconducteur inorganique, le contact CdS/Chl a est une hétérojonction de type n - p. De plus, de par l'état de dégénérescence totale de ce dernier, la zone de déplétion s'étend entièrement dans le film de Chl a. La caractéristique I - V non linéaire et le rapport de rectification de 400 à 1 V suggèrent clairement que le dispositif de configuration sandwich de type ITO/CdS/Chl a /Ag se comporte comme une diode même en obscurité et que le comportement semiconducteur de la Chl a n'est pas le résultat de "dopage électronique" de la Chl a sous illumination. Par ailleurs, il a déjà été prouvé que la Chl a, une fois électrodéposée, est automatiquement dopée par l'oxygène de l'air et l'eau présente dans la maille cristalline de la Chl a, donc deux accepteurs

d'électrons ^{78, 79}. De plus, ajoutons que les dopants tels les halogènes et le NO₂ dont l'électronégativité est plus élevée que celle de l'oxygène conduisent à l'augmentation de la réponse photovoltaïque ⁵³.

Le photocourant généré est aussi dû en très grande partie à la création de cette barrière de potentiel dans la cellule. Sous illumination, les excitons produits dans la barrière ou ayant migré jusqu'à celle-ci se dissocient en porteurs libres qui sont séparés par le champ électrique qui s'y est établi. Les électrons se dirigent du côté du CdS et les trous à l'électrode d'Ag. Ces porteurs de charge engendrent finalement un photocourant qui circule dans le circuit extérieur. La valeur maximale de photension d'environ 400 mV semble vraiment consistante avec la différence de fonctions de travail entre le CdS et l'Ag permettant ainsi la formation de cette barrière. L'existence de cette rectification à l'interface CdS/Chl a est aussi prouvée clairement par les mesures des spectres d'action de la cellule dont on discutera plus loin dans ce chapitre.

V.2) Performance de la cellule à 740, 680 et 560 nm.

Divers paramètres photovoltaïques sont évalués à ces trois longueurs d'onde où l'absorption de la lumière par la Chl a varie d'un

extrême à l'autre; 740 nm est la longueur d'onde où elle est maximale, tandis que 560 nm est celle à laquelle la lumière est la plus faiblement absorbée. Il faut bien noter que les cellules sont éclairées avec une lumière monochromatique du côté de l'électrode de CdS. Les résultats présentés dans le tableau 2 montrent d'une façon évidente que la performance globale de la cellule, en termes de ff , γ , ϕ et de stabilité est nettement meilleure à 560 nm où l'absorption de la lumière par la Chl a est très faible tandis que les plus faibles valeurs s'obtiennent à 740 nm. Initialement, on a pensé que cela pourrait être attribué à la grande quantité de courant circulant dans la cellule sous illumination à 740 nm comparativement à celle mesurée à 680 et 560 nm pour la même intensité de lumière incidente qui, possiblement pourrait être dommageable pour la cellule. Cependant, des expériences pour lesquelles on a ajusté l'intensité de lumière incidente de sorte à générer approximativement la même quantité de courant à toutes les trois longueurs d'onde, les valeurs de ff , γ , et ϕ calculées à 740 nm demeurent encore les plus faibles. On pourrait souligner que pour maintenir la même quantité de courant circulant dans le circuit extérieur, il a nécessité à 560 nm une intensité lumineuse deux à trois fois supérieure à celle utilisée à 740 nm. La mauvaise performance de la cellule à 740 nm peut être interprétée en terme de:

(i₁) un grand degré de recombinaison à la surface du CdS.

Dans les cellules illuminées du côté de CdS avec une intensité de lumière incidente fortement absorbée à 740 nm, les porteurs de charge générés dans la Chl a vont rester très proches de la surface de l'électrode de CdS. Les électrons du CdS n'éprouveront aucune difficulté à être collectés par cette dernière (l'électrode de CdS). Cependant, pour les trous, il existe une probabilité élevée pour qu'ils soient recombinaison à la surface du semiconducteur inorganique dégénéré avec les porteurs majoritaires (les électrons) de celui-ci avant de pénétrer dans la couche de la Chl a et être finalement collectés à l'électrode d'Ag. Ceci résulte en un photocourant, qui initialement grand (400 - 500 nA/cm²), va décroître très rapidement pour atteindre une modeste valeur mesurable (150 - 200 nA/cm²) pour une intensité de lumière incidente d'environ 20 μW/cm²; par conséquent conduit à la faible performance des cellules.

La recombinaison des porteurs de charge à la surface du CdS, cependant devient moins significative dans la région des longueurs d'onde où la lumière incidente est faiblement absorbée parce qu'elle pénètre plus profondément dans le film de Chl a, loin de la surface du CdS. Les effets de recombinaison en surface ont été mentionnés par d'autres auteurs ⁸⁰.

(i₂) faible efficacité de dissociation des excitons à
740 nm.

Dans nos cellules de configuration de type ITO/CdS/Chl a/Ag, la photogénération des porteurs de charge implique en premier lieu la création d'excitons. Ces derniers se transforment par la suite en paires électron - trou géminées qui sont finalement dissociées en porteurs de charge libres par le champ électrique établi à l'interface CdS/Chl a. Le rôle du champ est d'annuler l'attraction coulombienne entre les charges de signe contraire. Aini plus grande est la séparation initiale dans la région de la barrière, plus efficace sera la dissociation des paires électron - trou. De plus, la séparation initiale des charges dépend de l'énergie d'excitation des photons. Probablement une grande majorité des charges des paires géminées sont très proches, voire plus intimement liées de telle sorte que leur recombinaison se fait à la fois facilement et rapidement en comparaison avec celles de 680 et 560 nm. Donc la faible performance de la cellule à 740 nm peut être attribuée en partie à la dissociation efficace des excitons les moins énergétiques. Cette observation faite sur les effets de recombinaison en surface rejoint exactement celle de Pai et Enk (1975) 81.

(i₃) mauvais transfert des porteurs de charge.

Outre la dissociation, on peut aussi parler de l'instabilité et probablement de la mauvaise périodicité de cette structure microcristalline de la Chl a. On a noté comme Tang et Albrecht (1974) ⁷⁰, qu'à température ambiante (Chl a en solution) ou après la préparation de l'électrode d'Ag qui s'effectue sous vide (Chl a électrodéposée sur le CdS), le pic d'absorption maximale observé à 740 nm pourrait se déplacer dans la région de 676 - 680 nm où absorbent les formes agrégées de Chl a. Ce phénomène est une conséquence d'un changement structural qui intervient dans les molécules de Chl a...H₂O...Chl a suite à la rupture des liaisons hydrogènes établies entre les molécules de Chl a et celle de l'eau. Cela pourrait introduire des défauts dans le film du pigment organique qui, briseront probablement la périodicité du réseau microcristallin et aussi serviront de centres de recombinaison massive des porteurs de charge. L'existence de ces défauts combinée à l'instabilité thermodynamique des molécules (Chl a...H₂O...Chl a) absorbant la lumière monochromatique à 740 nm pourrait représenter une embûche au bon transfert de porteurs de charge aux électrodes. Elles contribueraient d'une certaine façon à la mauvaise performance de la cellule à cette longueur d'onde. Cette instabilité des cellules qui se traduit par la dégradation de la couche organique via l'isomérisation ou le réarrangement des molécules a été remarquée dans plusieurs autres travaux ^{79,82,83,84}.

(i₄) Ionisation dans la masse (bulk) de la Chl *a*.

Avec l'illumination à 560 nm, les excitons sont générés dans la masse du pigment. Il est possible qu'à cette énergie, il se produise une ionisation dans la masse du pigment; c'est-à-dire, l'exciton est assez énergétique pour se dissocier en porteurs de charge libres. Ce phénomène a été observé sur certaines de nos cellules qui, bien que n'ayant pas de barrière de potentiel (V_{co}), généraient du photocourant. Cette observation nous amène à souligner que la dissociation directe des excitons en porteurs de charge (sans influence d'un champ électrique interne) est une partie non négligeable du mécanisme de photogénération du courant électrique. Donc, on doit comprendre par là que le mécanisme général de génération de photocourant qui se manifeste dans nos cellules de type ITO/CdS/Chl *a*/Ag doit tenir compte à la fois des effets photovoltaïque (peut être prédominant) et photoconducteur.

Certainement, cette combinaison de ces différents effets rend plus complexe le processus de conversion de l'énergie lumineuse en électricité dans les cellules à base de composants organiques. Pour le cas d'une illumination avec une lumière fortement absorbée à 740 nm, les porteurs de charge sont très proches de l'électrode de CdS plutôt que dans la masse, rendant la recombinaison de charges plus efficace comme il a été déjà décrit en (i₁).

Par ailleurs il ne serait pas exagéré de poser que l'ionisation des excitons les plus énergétiques dans la masse de la Chl *a* à

560 nm pourrait d'une certaine façon être responsable de la bonne performance des cellules à cette longueur d'onde comparativement à celle enregistrée à 740 nm. Cette ionisation des excitons dans la masse du composant organique a été observée par Geacintov et al. (1966) ¹¹ dans leur étude de l'effet photovoltaïque du tétracène.

Finalement, la génération de charge dans le CdS due à l'absorption de la lumière à 560 nm quoique négligeable, peut aussi contribuer aux valeurs obtenues à 560 nm.

**V.3) Effet de la lumière sur l'efficacité de conversion (η),
le facteur de forme (ff) et de l'exposant caractéristique de la lumière incidente (γ).**

Tous ces paramètres subissent une décroissance au fur et à mesure que l'intensité de la lumière incidente augmente. Cette décroissance due à la dépendance sous - linéaire de I_{cc} sur I_{inc} peut être compris en termes de modèle physique impliquant des pièges et des centres de recombinaison comme il a été déjà énoncé par Rose⁸⁵.

Cas particulier de γ :

Quand l'intensité de lumière incidente augmente, les densités d'électrons et trous augmentent, il en résulte un déplacement des quasi niveaux de Fermi vers les bandes de conduction et de valence respectivement. Dans ce mouvement, ils traversent des états de piégeage et les convertissent en centres de recombinaison. De plus, plus I_{inc} augmente, plus les niveaux de piégeage sont convertis en centres de recombinaison réduisant ainsi la durée de vie des porteurs de charge ce qui résulte d'une variation sous - linéaire du photocourant en fonction de l'intensité de lumière incidente où la valeur de γ devient un nombre fractionnaire ($0.5 \leq \gamma \leq 1$).

En effet, nos valeurs de γ déterminées sont toutes inférieures à l'unité; ce qui nous conduit à souligner (en se basant toujours sur le concept de Rose ⁸⁵) que le processus de génération de porteurs de charge se fait de façon monophotonique. Ce résultat prouve que le processus de génération des porteurs de charge se fait vraiment par voie excitonique. En d'autres mots, même si les énergies des excitons sont différentes, cela a peu d'influence sur la valeur de γ puisque la photogénération est extrinsèque, signifiant que la photogénération des porteurs de charge se fait par collision entre l'exciton et l'impureté, le défaut ou l'électrode: d'où la relation de sous linéarité qui lie le photocourant et l'intensité lumineuse. L'existence de ces nombreux centres de piégeage qu'on rencontre dans les cellules à hétérojonction sont probablement en grande

partie responsables de la faible efficacité de conversion enregistrée (0.2%) avec nos cellules.

La phototension (V_{co}) de saturation aux hautes intensités de lumière peut aussi contribuer à la décroissance de l'efficacité de la cellule. De plus, la dégradation de la Chl a aux intensités de lumière incidente élevées peut être aussi la cause de la diminution des valeurs de ces paramètres énumérés ci-dessus.

V.4) Spectres d'action.

Le spectre d'action peut fournir une information considérable sur la façon dont les porteurs de charge sont générés.

En effet, selon notre étude comparative (figure 25), le spectre d'action de la cellule illuminée du côté de l'électrode d'ITO reproduit exactement le profil de celui d'absorption de la Chl a électrodéposée sur le CdS. Ces résultats suggèrent que la barrière de potentiel est à l'interface CdS/Chl a (jonction rectifiante) et aussi que ce sont des excitons uniques qui sont les précurseurs des porteurs de charge. La relation inverse entre le spectre d'absorption de la Chl a et celui d'action de la cellule pour un éclairage à travers l'électrode d'Ag prouve que la jonction Chl a/Ag est ohmique et respecte logiquement la différence de fonction de travail entre les deux matériaux. Cela peut s'expliquer de la manière suivante:

pour une lumière incidente à travers l'électrode d'Ag, plus le coefficient d'absorption de la Chl a est élevé, plus les excitons créés seront proches de l'électrode, et de cette façon, ils auront à traverser une distance plus grande pour arriver à l'interface CdS/Chl a avant d'être convertis en porteurs de charge libres. Comme résultat, la dissociation des excitons est faible et par conséquent le photocourant généré est modeste. Par contre, pour une lumière faiblement réfléchiée par l'électrode d'Ag, la profondeur de pénétration devient considérable de telle sorte que les excitons sont maintenant créés plus proche de l'interface CdS/Chl a, où, à cause du champ électrique, la séparation de charges est plus efficace; conséquemment, un grand photocourant est produit.

L'apparition d'une quantité importante de courant dans la région de la bande de Soret de la Chl a est probablement due à la photogénération des charges dans le CdS qui s'ajoute à celle ayant lieu dans la Chl a.

V.5) Comparaison entre les cellules de configuration sandwich de type ITO/CdS/Chl a /Ag et Al/Chl a/Ag.

Les diverses caractéristiques photovoltaïques estimées à partir des mesures faites avec les cellules de configuration sandwich de type ITO/CdS/Chl a/Ag et dont les grandeurs sont

présentées dans le tableau 2, suggèrent clairement qu'il y a une amélioration, quoique modeste par rapport aux photopiles de type Al/Chl a/Ag. Par exemple, les résistances en série des cellules à interface CdS/Chl a varient entre 10 et 20 M Ω /cm² tandis que celles des contacts Al/Chl a fraîchement préparés sont de l'ordre de 50 - 100 M Ω /cm² et continuent d'augmenter avec l'oxydation et l'hydrolyse de l'électrode d'Al dans les conditions ambiantes. Ceci conduit éventuellement à la détérioration de la jonction photoactive Al/Chl a et par conséquent à la très faible performance de ce type de cellule. Les cellules à jonction rectifiante CdS/Chl a fournissent un courant en court-circuit (150 - 200 nA/cm²) deux à trois fois plus important que celui généré par les cellules de Al/Chl a. Les facteurs de forme de 0.3 - 0.4 estimés à partir des courbes de génération de puissance sont définitivement améliorés par rapport à ceux des dispositifs à Al/Chl a qui varient entre 0.20 et 0.26 pour la même intensité de lumière. Plus important encore, notons que l'efficacité (~ 0.20 %) de conversion de nos cellules est environ quatre à cinq fois plus élevée comparativement à celle des cellules à Al/Chl a. Finalement, on peut souligner que le courant et la tension mesurés en obscurité sont aussi relativement inférieurs à ceux fournis par les cellules de type Al/Chl a/Ag.

Toutes ces améliorations enregistrées avec ces cellules sont attribuées à l'utilisation du CdS comme électrode de rectification en remplacement de celle d'Al qui se recouvre d'une couche isolante d'Al₂O₃ au contact de l'air.

En dépit de ses limites considérables, l'utilisation de l'électrode d'Al semble avoir d'énormes avantages sur celle du CdS sur plusieurs autres points :

(i₁) On a déjà mentionné ci-dessus qu'il y a une perte d'eau dans la Chl a microcristalline durant l'étape finale de la fabrication de la cellule, c'est-à-dire lors de l'évaporation de l'argent sur le film de Chl a sous un vide d'environ 1×10^{-9} Pa. Ceci a été noté à partir du déplacement du maximum d'absorption de la Chl a microcristalline de 740 nm vers les plus courtes longueurs d'onde (670 - 680 nm). Cela dépend de la durée du séjour du film sous cette pression. Les déplacements sont significatifs pour des épaisseurs de couches de Chl a < 1000 Å. Ainsi, Il est devenu nécessaire de déposer des films de Chl a plus épais (~ 3500 Å) sur le CdS parce que les études avec les films d'épaisseur plus faible ne sont pas réalisables. Ce problème ne se rencontre pas avec l'électrode d'Al. On croit que les molécules d'eau de la maille cristalline de la Chl a forment probablement des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène de la couche d'Al₂O₃. Cela pourrait empêcher le film de Chl a de se déshydrater sous vide.

(i₂) Les cellules à jonction CdS/Chl a subissent souvent un court-circuit. Une fois encore, il est devenu nécessaire d'utiliser des films de Chl a plus épais afin d'éviter cet handicap. Dans le cas

des cellules de type Al/Chl a/Ag, la présence de la couche isolante d'Al₂O₃ permet de minimiser ce sérieux problème de court-circuit.

(i₃) A cause de la formation d'Al₂O₃, la fonction de travail de l'électrode d'Al diminue, conséquemment la phototension en circuit ouvert fournie par les cellules de type Al/Chl a/Ag demeure toujours plus élevée (0.8 - 0.9 V) comparée à celle fournie par les dispositifs de type ITO/CdS/Chl a/Ag ($V_{co} \sim 0.4$ V).

(i₄) Comme autre avantage, la surface de l'électrode d'Al, lorsque fraîchement évaporée, est hautement hydrophyle. Elle devient alors une électrode de choix pour la déposition de monocouches 27 - 31.

(i₅) Finalement, il faut noter qu'à partir d'une simple constatation que le coût de fabrication d'une cellule de configuration sandwich de type ITO/CdS/Chl a/Ag revient plus élevé à cause de l'utilisation des couches plus épaisses de Chl a.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

Les cellules de configuration de type ITO/CdS/Chl a/Ag montrent un phénomène de rectification et de l'effet photovoltaïque dû à la barrière formée à la jonction CdS/Chl a. La rectification observée en obscurité suggère que le caractère semiconducteur de type p de la Chl a n'est pas induit par la lumière incidente. Les mesures des divers paramètres faites aux longueurs d'onde suivantes: 740, 680 et 560 nm montrent, qu'à cause de la forte recombinaison des charges à la surface du CdS, les cellules semblent performer d'une manière faible à 740 nm (longueur de plus forte absorption de lumière par la Chl a). La faible efficacité de dissociation des excitons de 740 nm moins énergétiques en porteurs de charge libres peut être aussi à l'origine des mauvaises caractéristiques photovoltaïques des cellules dans cette région du spectre. De plus, il est clair, qu'à partir de cette étude que la performance globale des cellules à interface rectifiante CdS/Chl a par rapport à celle des dispositifs à jonction Al/Chl a est

améliorée en termes de résistances internes, de faibles courant et de tension en obscurité, de facteurs de forme et même d'efficacité de conversion. Néanmoins, il faudrait souligner que le rendement de conversion d'environ 0.2 % demeure encore très faible pour faire des cellules de CdS/Chl a une alternative viable aux cellules inorganiques très coûteuses. Une part du problème peut résider dans le pigment lui-même, plus spécialement au niveau de son rendement quantique de génération de porteurs de charge qui demeure faible. Finalement une attention particulière pourrait cependant être portée à ce paramètre; l'idée du dopage et de la sensibilité du pigment avec des matériaux pertinents comme l'a suggérée Méier ³³ ou, celle de la formation d'hétérojonction organique à deux couches proposée par Tang (1986) ³⁵ pourrait être une voie utile à explorer dans le futur.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Shirland, A. F. Advanced Energy Conversion, 1966, 6, 201.
- 2 Wolf, M. Proc. 25th Power Sources Symp., 1972, 120.
- 3 Pulfrey, L. D. Photovoltaic Power Generation, New York, 1978.
- 4 Palz, W. L'électricité solaire, Dunod Unesco, Paris, 1981.
- 5 Putseiko, E. Dokl. Acad. Nauk. SSSR , 1948, 59, 471.
- 6 Bree, A.; Lyons, L. E. J. Chem. Soc. (Lond.), 1954, 22, 1954.
- 7..Putseiko, T. E.; Akinov, I. Discuss. Faraday Soc., 1959, 27, 83.
- 8 Kearns, D. R.; Tollin, C. J. Chem. Phys., 1960, 32,1020.
- 9 Kallman, H.; Silver, M. Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids, Wiley - Interscience, New York, 1961, PP 39, 69, 291.

- 10 McGree, J. Biochim. Biophys. Acta, 1965, 102, 96.
- 11 Geanitov, N.; Pope, M. ; Kallman, H. J. Chem. Phys., 1966, 45, 2639.
- 12 Kampas, F. J.; Gouterman, M. J. Phys. Chem., 1977, 81, 690.
- 13 Yamashita, K.; Kihara, N.; Shimidzu, H; Suzuki, H. Photochem. Photobiol., 1982, 35, 1.
- 14 Bardwell, J. A.; Bolton, J. R. Photochem. Photobiol., 1984, 40, 19.
- 15 Nevin,W. A.; Chamberlain, G. A. J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 2, 1989, 85, 1729.
- 16 Fan, F. R.; Faulkner, L. J. Chem. Phys. 1978, 69, 3341.
- 17 Loutfy, R. O.; Sharp, J. H.; Hsiao, C. K.; Ho, R. J. Appl. Phys., 1981, 52, 5218.
- 18 Dodelet, J. P.; Pommier, H. P.; Ringuet, M. J. Appl. Phys., 1982, 53, 4270.
- 19 Ghosh, A. K.; Feng, T. J. Appl. Phys., 1978, 49, 5982.

- 20 Chamberlain, G. A.; Cooney, P. J. *Nature*, **1981**, 289, 45.
- 21 Skotheim, T.; Yang, J. M. ; Otvos, J.; Klein, M. P. *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 6144.
- 22 Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*; Wiley, New York. **1969**. pp 368 - 371.
- 23 Chapados, C.; Leblanc, R. M. *Biophys. Chem.*, **1983**, 17, 211.
- 24 Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* , **1975**, 62, 2139.
- 25 Corker, G. A.; Lundström, I. *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49, 687.
- 26 Dodelet, J. P.; Lebrech, J.; Leblanc, R . M. *Photochem. Photobiol.*, **1979**, 29,1135.
- 27 Janzen, A. F.; Bolton, J. R. *J. Amer. Chem. Soc.*,**1979**, 101, 6342.
- 28 Jones, R; Tredgold, R. H.; O'Mullane, J. E. *Photochem. Photobiol.*, **1980**, 32, 223.
- 29 Lawrence, M. F.; Dodelet, J. P.; Ringuet, M. *Photochem. Photobiol.*, **1981**, 34, 393.

- 30 Lawrence, M. F.; Dodelet, J. P.; Dao, L. H. J. Phys. Chem., 1984, 88, 950.
- 31 Diarra, A ; Hotchandani, S.; Max , J. J.; Leblanc, R. M. J. Chem. Soc., Faraday Trans 2, 1986, 82, 2217.
- 32 Max, J. J.; Hotchandani, S.; Leblanc, R. M. Résultats inédits.
- 33 Meier, H. Organic Semiconductors: Dark- and Photo-conductivity of Organic Solids; Verlag Chemie: Weinheim, FRG., 1974; pp. 372, 429, 459.
- 34 Chamberlain, G. A. Solar cells, 1983, 10, 199.
- 35 Tang, C.W. Appl. Phys. Lett., 1986, 48, 183.
- 36 Wagner, H. J.; Loufty, R. O. J. Vac. Sci. Technol., 1982, 20, 300.
- 37 Hor, A. - M. ; Loufty, R. O.; Hsiao, C. K. Appl. Phys. lett., 1983, 42, 165.
- 38 Lawrence, M. F.; Dodelet , J. P. ; Dao, L. H. J. Electrochem. Soc., 1984, 131, 2977.

- 39 Dube, R. H. Photoconductivity of Solids: Electrons transfer in cristals, John Wiley and Sons Inc., New York, 1960.
- 40 Adler, R. B.; Smith, A., C.; Longini, R. L. Introduction to Semiconductors Physics, John Wiley Inc., New York, 1964, pp1.
- 41 Sheldon, S.; Chang, L.; Moreau J. B. Conversion de l'énergie: Principes fondamentaux, Dunod, Paris, 1966, pp 12 - 60.
- 42 Launois, D. L'électronique quantique: généralités sur les moyens utilisés pour créer une inversion de population; Que Sais - Je ? Presses Universitaires de France, 1968, 1303, pp 45.
- 43 Backus, C. E. Solars Cells, IEEE Press, 1976.
- 44 Green M. A. ; Blakers A. W. Solar Cells, 1983, 8, pp 3 -16.
- 45 Dalven, R. Introduction to applied Solid State Physics 2e éd. Plenum Press, New York, 1990.
- 46 Mathieu, H.: Physique des semiconducteurs et des composants électroniques: Etats électroniques dans les semiconducteurs, Masson 2^e éd. Paris, 1990.

- 47 Neville, C. R. Solar Energy Conversion, Elsevier Scientific Publishing Compagny, 1978 pp 66 - 105.
- 48 Farhenbrauch, A. L.; Dube R. H. Fundamentals of Solar Cells Energy Conversion , Academic Press , New York, 1983.
- 49 Seraphin, B. O. Solar Energy Conversion : Solid - State Physics Aspects, 1979.
- 50 Laugier, A. Les Photopiles Solaires: du matériau au dispositif, du dispositif aux applications, Paris, 1981, pp 84 - 110, 177.
- 51 Rhoderick, E. H. IEE PROC., 1982, 129 Pt. I, 1, pp 1 - 14.
- 52 Leturcq, P.; Rey, G. Physique des composants actifs à semiconducteurs, Dunod Paris, 1978.
- 53 Chamberlain, G. A. Solar Cells, 1983, 8, 38.
- 54 Bujatti, M. Proc. IEEE, 1965, 53, 397 .
- 55 Laplaze, D.; Youm, I. Solar Cells, 1985, 14, 167.
- 56 Laplaze, D.; Youm, I. Solar Cells, 1985, 14, 179.

- 57 Padovani, A.; Stratton, R. Field and Thermoionic - field emission in Schottky Barriers, Solid - State Electron, 1966, 9, 695-707.
- 58 Crowell, C. R.; Rideout, V. L. Normalised Thermoionic - field emission in Schottky barriers, ibid, 1969, 12, pp 89-105.
- 59 Luquet, H.; Szepessy, L.; Bougnot, J.; Gustavino, F. Proc. IEEE Photo. Spec. Conf., 11th, Scottsdale, Ariz., 1975.
- 60 Hovel H. J.; Milnes A. G. IEEE Trans. Electron Devices, 1969, ED - 116, 766.
- 61 Jadus D. K.; Feucht, D. L. IEEE Trans. Electron Devices, 1969, ED - 16,102.
- 62 Dumke, W. P.; Woodall, J. M. ; Rideout, V. L. Solid State Electron, 1972, 15, 1339.
- 63 Chance, R. R.; Braun, C. L. J Chem. Phys., 1976, 64, 3373.
- 64 Batt, R. H.; Braun, C. L.; Horning, J. R. J. Chem. Phys., 1967, 49, 2416.
- 65 Joshi, V. N.; Castillo, M. Chem. Phys. Lett., 1977, 46, 317.

- 66 Pfister, G; Williams, D. J. J. Chem. Phys., 1974, 61, 2416.
- 67 Melz, P. J. J. Chem. Phys., 1972, 57, 1694.
- 68 Lochner, K.; Bassler, H.; Sebastian, L.; Veiser, G.; Wegner, G.; Enkelman V. Chem. Phys. Lett., 1981, 78, 366.
- 69 Baranski, A. S.; Fawcett, W. R. J. Electrochem. Soc., 1980, 127, 766.
- 70 Tang, C. W.; Albrecht, A. C. Mol. Cryst. Liq. 1974, 25, 53.
- 71 Diarra, A. Etude de cellules photovoltaïques à base de mélanges de chlorophylle a et de canthaxanthine. Thèse de doctorat (Ph.D.), Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 1988, pp 14-16.
- 72 Susman, A. J. Appl. Phys., 1967, 71, 2517.
- 73 Schellenberg, J. J.; Kao, K. C. J. Phys. D : Appl. Phys., 1988, 21, 1764.
- 74 Ghosh, A. K.; Morel, D. L.; Feng, T; Shaw, R. F; Rowe, Jr, C. A. J. Appl. Phys., 1974, 45, 230.

- 75 Hovel, H. J. Semiconductors and semimetals, Ed. Willardson, R. K.; Beer, A. C. Academic Press, New York, 1975, Vol. 11.
- 76 Morel, D. L.; Stogryn, E. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T ; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C.; Bird G. R.; Piechowski, A. P. J. Phys. Chem., 1984, 88, 923.
- 77 Loutfy, R. O.; Sharp, J. H. J. Chem. Phys., 1979, 71, 1211.
- 78 Chamberlain, G. A.; Cooney, P. J. Chem. Phys. Lett., 1979, 66, 88.
- 79 Chamberlain G. A.; Malpas, R. E. Faraday Discuss. Chem. Soc., 1980, 70, 299.
- 80 Pal, P.; Ghosh, D.; Misra, T. N. J. Phys. Soc. Japan 1988, 57, 1006.
- 81 Pai, D. M.; Enk, R. C. Phys. Rev. B, 1975, 11, 5163.
- 82 Bertelson, R. C. in Brown G. H. (ed) Techniques of Chemistry, Wiley, London, 1971, 3, chap.3.
- 83 Kuz'min, V. A.; Vinogradov, A. M. ; Romanov, N. N.; Al'perovich, M. A.; Babichev, F. S. Isv. Akad. Nauk. S.S.S.R, 1976, 8, 1864 .

- 84 Kuz'min, V.A.; Vinogradov, A. M.; Malkin, Ya. N.; Al'perovich, M. A.; Levokev, I. I. Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1976, 227, 380.
- 85 Rose, A. Concepts in Photoconductivity and Allied Problems; John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963 pp. 40.